



**Tiago Duarte**

**Estudo da oxidação do CO e CH<sub>4</sub> em leito fluidizado**

**Leal Carneiro**





**Tiago Duarte**

**Estudo da oxidação do CO e CH<sub>4</sub> em leito fluidizado**

**Leal Carneiro**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Trabalho efetuado no âmbito das atividades do projeto PTDC/AAC-AMB/116568/2010 BiomAshTech “Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa”.



*"A diferença entre o possível e o impossível está na vontade humana."*

Louis Pasteur



## **o júri**

presidente

Professor Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da  
Universidade de Aveiro

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da  
Universidade de Aveiro

(Orientador)

Professor Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro





## **agradecimentos**

Agradeço ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, professor auxiliar da Universidade de Aveiro e orientador, toda a orientação, disponibilidade, partilha de conhecimentos, dedicação e a forma simpática e amigável com que me recebeu ao longo destes meses para a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, professor auxiliar da Universidade de Aveiro e co-orientador, agradeço todo o apoio prestado e a partilha de conhecimentos ao longo deste trabalho.

Agradeço à Sondar.i pela compreensão e incentivo nestes difíceis momentos finais, assim como a todos os colegas e superiores do Pavilhão Aristides Hall, com quem evolui profissionalmente durante 4 anos paralelamente ao meu percurso académico.

Aos meus amigos agradeço o apoio ao longo destes anos e na realização deste trabalho, guardando boas memórias de uma fase de importante crescimento pessoal.

Em especial à Andreia por todo o carinho, incentivo, força e apoio em todos estes anos e que perdurarão por muitos mais.

Em último lugar à minha família não só agradecer por este trabalho, mas pela educação que me foi concebida e que se demonstrou crucial nos momentos mais difíceis desta caminhada.

À minha mãe, peço desculpa pela ausência e falta de atenção que lhe dei, principalmente ao longo deste ano e à minha irmã quero agradecer a compreensão, e doçura que lhe são características e demonstrar-lhe todo o meu orgulho.



## palavras-chave

Oxidação de CO e CH<sub>4</sub>, estequiometria, velocidade de reação, reação homogênea, reação catalítica, catalisador, cinzas de biomassa

## resumo

Este trabalho respeita ao estudo comparado das reações de oxidação do CO e CH<sub>4</sub> em condições homogêneas e catalíticas em leito fluidizado, considerando diferentes condições estequiométricas, temperaturas e materiais constituintes do leito: areia siliciosa, leito preparado por trituração de rocha ígnea ferromagnésiana e cinzas da biomassa derivadas da combustão da biomassa em leito fluidizado),

Os principais parâmetros que condicionam a distribuição de produtos de reação são a estequiometria, a temperatura e a natureza dos reagentes. Nas diferentes estequiometrias, a reação homogênea do CO+O<sub>2</sub> mostra um forte efeito da temperatura: a velocidade de reação sofre um grande incremento, acima dos 800°C com conversão quase total do reagente limitante, observando-se um pequeno aumento da temperatura. Para a reação homogênea de CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, observou-se um grande aumento da temperatura do reator e conversão acima dos 650°C, num processo que se revelou ser experimentalmente mais difícil de analisar.

O efeito da areia siliciosa na conversão de CO traduziu-se no aumento da velocidade de reação a cerca de 700°C, significando um efeito catalítico positivo do leito nas diferentes condições de estequiometria. Este mesmo padrão foi também observado para os leitos de material ferromagnésiano e de cinzas, no que respeita à conversão de CO.

Na reação homogênea de oxidação de CH<sub>4</sub> verificou-se emissão de CO em condições subestequiométricas, acima de 680°C e que a presença de leito tende a inibir esta formação de CO. Em condições sobreestequiométricas a presença de leito inibe a formação de CO.

Na presença de CH<sub>4</sub> ocorre um efeito de aumento de temperatura significativo (tendo atingido 1100°C na presença do leito de cinzas, mas em condições sobreestequiométricas), já que em condições subestequiométricas a elevação de temperatura não foi tão pronunciada.

Em condições homogêneas subestequiométricas a oxidação de CH<sub>4</sub> é reduzida a temperaturas inferiores a 880°C, sendo que na presença de leito ferromagnésiano na condição subestequiométrica observa-se a ocorrência de um máximo de CO a 950°C.

Nas mesmas condições de ensaio, o comportamento dos diferentes leitos não evidencia diferenças significativas entre si no âmbito dos diferentes parâmetros estudados.



## keywords

CO and CH<sub>4</sub> oxidation, stoichiometry, rate of reaction, homogeneous reaction, catalysis reaction, biomass ashes

## abstract

The present work concerns the comparative study of the oxidation reactions of CO and CH<sub>4</sub> in homogeneous and catalytic conditions in the fluidized bed considering different stoichiometric conditions, temperatures and constituents of the bed material: silica sand prepared site by grinding ferromagnesian igneous rock and ash from biomass derived from combustion of biomass in fluidised bed).

The main parameters that influence the distribution of reaction products are stoichiometry, temperature and nature of the reactants. In different stoichiometry, the homogeneous reaction of CO + O<sub>2</sub> shows a strong effect of temperature: the reaction rate suffers a big increase, up from 800 ° C with almost total conversion of the limiting reagent, observing a small increase in temperature. To the homogeneous reaction CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>, there was a large increase in the reactor temperature and conversion above 650 ° C, a process that proved to be experimentally more difficult to analyse.

The effect of silica sand in CO conversion resulted in an increased reaction rate at about 700 ° C, meaning a positive catalytic effect bed under different conditions of stoichiometry. This same pattern was observed for the ferromagnesian bed material and ash, as regards the CO conversion.

In homogeneous oxidation reaction of CH<sub>4</sub> was found CO formation at sub stoichiometric conditions, above 680°C, and that the presence of this bed tends to inhibit CO formation. In the presence of highest oxygen conditions, bed material inhibit the formation of CO ,.

In the presence of CH<sub>4</sub> occurs a significant temperature increase effect (reaching 1100 ° C in the presence of bed ash, but at super-stoichiometry conditions), since that at sub stoichiometric conditions a temperature rise was not as pronounced.

In homogeneous sub stoichiometric conditions, the CH<sub>4</sub> oxidation is reduced at temperatures below 880°C, and in the presence of sub stoichiometric conditions in the ferromagnesian bed observes the occurrence of a maximum of CO at 950C.

In the same test conditions, the behaviour of different beds does not show significant differences between them under the different parameters studied.



## Índice

Índice .....	i
Índice de Figuras .....	iv
Índice de Tabelas .....	v
Nomenclatura de compostos químicos .....	vi
Nomenclatura .....	vii
Lista de abreviaturas .....	ix
1 Introdução .....	1
1.1 Conversão de recursos energéticos .....	1
1.1.1 Produção de energia térmica .....	1
1.1.2 Produção de matérias-primas para a indústria .....	2
1.1.2.1 Produção de gás de síntese .....	2
1.1.2.2 Reações de Fisher-Tropsch .....	3
1.2 Tecnologias de conversão de combustíveis .....	4
1.2.1 Leito fluidizado .....	4
1.3 Novas tecnologias de conversão de combustíveis .....	5
1.3.1 Flameless combustion .....	5
1.3.2 Oxicombustão .....	5
1.3.3 Gasificação in situ .....	6
1.3.4 Gasificação dual ou por estágios .....	6
1.4 A formação e destruição de poluentes em processos termoquímicos .....	7
1.4.1 Gases .....	8
1.4.2 Catalisadores e outros sólidos .....	8
1.5 Objetivo da dissertação .....	9
2 Reações de oxidação de CO e CH <sub>4</sub> em leito fluidizado .....	10
2.1 Introdução .....	10
2.2 Modelo de equilíbrio químico .....	11
2.2.1 Estequiometria e Termodinâmica das reações .....	11
2.2.2 Reação de oxidação de CO .....	12
2.2.3 Reação de oxidação de CH <sub>4</sub> .....	12
2.3 Modelo cinético das reações .....	13
2.3.1 Velocidade de reação em condições homogéneas .....	14
2.3.1.1 Modelo simples .....	14
2.3.2 Modelo de reação em condições heterogéneas .....	15
2.3.2.1 Modelo simples .....	16
2.3.2.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood e Rideal-Eley .....	17
2.4 Modelo de leito fluidizado borbulhante .....	18
2.4.1 Reator homogéneo .....	19

2.4.2	Modelos de mistura de leitos fluidizados .....	20
2.5	Estudo do estado da arte .....	21
3	Sistema experimental .....	23
3.1	Equipamento laboratorial .....	23
3.1.1	Reator laboratorial de leito fluidizado .....	24
3.1.2	Dispositivo de preparação de misturas gasosas .....	26
3.1.3	Sistema de monitorização e análise .....	26
3.1.3.1	Analisador de CO <sub>2</sub> _MIR.....	27
3.1.3.2	Analisador de CO .....	27
3.1.3.3	Analisador de O <sub>2</sub> .....	28
3.1.3.4	Medida de caudais .....	28
3.1.4	Sistema de aquisição de dados e controlo automático .....	29
3.2	Preparação, calibração e medição .....	30
3.2.1	Preparação e articulação das várias unidades.....	30
3.2.2	Calibração e medição .....	31
3.2.2.1	Medição da temperatura .....	31
3.2.2.2	Medida dos caudais de gás .....	32
3.3	Reagentes gasosos .....	32
3.3.1	Misturas gasosas CO/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	32
3.3.2	Misturas gasosas CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	33
3.4	Leitos.....	34
3.4.1	Leito de areia .....	35
3.4.2	Leito de material ferromagnético .....	35
3.4.3	Leito de cinzas .....	35
3.5	Metodologia experimental .....	36
3.5.1	Operação do sistema reacional .....	36
3.5.2	Condições de ensaio laboratorial .....	37
3.5.3	Condições de validação do modelo matemático .....	38
3.6	Registo de dados .....	38
3.6.1	Registo e aquisição de dados em ficheiro .....	38
3.6.2	Tratamento e filtragem de dados em bruto .....	39
3.7	Tratamento de dados relativos à oxidação de CO e CH <sub>4</sub> .....	40
3.7.1	Reação CO/O <sub>2</sub> .....	42
3.7.2	Reação CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> .....	43
4	Resultados e discussão.....	47
4.1	Introdução .....	47
4.2	Reação de oxidação de CO .....	47
4.2.1	Reações homogéneas .....	48
4.2.2	Reações na presença de leito de areia .....	49



4.2.3	Reações na presença de leito de material ferromagnésiano .....	50
4.2.4	Reações na presença de leito de cinzas .....	52
4.2.5	Análise comparada da conversão de CO .....	53
4.3	Reação de oxidação de CH <sub>4</sub> .....	54
4.3.1	Reações homogéneas .....	55
4.3.2	Reação na presença de leito de areia .....	56
4.3.3	Reações na presença de leito de material ferromagnésiano .....	57
4.3.4	Reações na presença de leito de cinzas .....	58
4.4	Modelo de equilíbrio para a reação CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> .....	59
4.4.1	Análise comparada da conversão de O <sub>2</sub> .....	60
5	Conclusões e sugestões .....	62
5.1	Conclusões sobre os resultados obtidos .....	62
5.2	Limitações do trabalho .....	63
5.3	Sugestões para trabalho futuro .....	63
	Referências .....	65
	Anexo A – Caudais e composição gasosa das diferentes misturas ensaiadas .....	70
	Anexo B – Programas de tratamento e filtragem de dados .....	77

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Aplicações para o gás de síntese .....	3
Figura 1.2 - Esquema do processo de um sistema DFB (Fonte:(Sette et al., 2014)) .....	7
Figura 3.1 – Componentes do sistema reacional (forno elétrico e garrafas para alimentação do gás; reator tubular de leito fluidizado; placa de injetores; placa de purga e placa de topo) ....	24
Figura 3.2 – Reactor de leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos (1995)) .....	25
Figura 3.3 – Analisador de CO <sub>2</sub> .....	27
Figura 3.4 – Analisador de CO .....	28
Figura 3.5 – Analisador de O <sub>2</sub> .....	28
Figura 3.6 – Caudalímetro mássico .....	29
Figura 3.7 – Processamento do tratamento e filtragem de dados .....	40
Figura 3.8 - Esquema da sequência de programas para o cálculo das variáveis em estudo .....	41
Figura 4.1 - Composição da mistura gasosa de entrada e saída para os ensaios com CO+O <sub>2</sub> em condições homogêneas a diferentes temperaturas .....	48
Figura 4.2 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios de CO com leito de areia .....	49
Figura 4.3 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios de CO com leito de material ferromagnético .....	50
Figura 4.4 - Composição da mistura gasosa para os ensaios de oxidação de CO na presença do leito de cinzas .....	52
Figura 4.5 - Conversão de CO nos vários leitos e diferentes razões estequiométricas .....	53
Figura 4.6 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios CH <sub>4</sub> com leito de areia .....	56
Figura 4.7 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios CH <sub>4</sub> com leito de material ferromagnético .....	57
Figura 4.8 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios CH <sub>4</sub> com leito de cinzas .....	58
Figura 4.9 – Composição de equilíbrio às diferentes temperaturas para uma mistura CHON correspondente a uma mistura subestequiométrica CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> dada por CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (1,3:1) .....	59
Figura 4.10 – Conversão do O <sub>2</sub> das reações homogêneas e catalíticas para as várias estequiometrias em estudo .....	60

## Índice de Tabelas

Tabela 3.1- Parâmetros de calibração dos caudalímetros mássicos.....	31
Tabela 3.2 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura estequiométrica ( $\text{CO}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ) dada por 0.074/0.886/0.040 .....	33
Tabela 3.3 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura sobreestequiométrica ( $\text{CO}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ) dada por 0.069/0.866/0.064 .....	33
Tabela 3.4 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura subestequiométrica ( $\text{CO}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ) dada por 0.106/0.867/0.026 .....	33
Tabela 3.5 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura estequiométrica ( $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ ) dada por 0.115/0.693/0.202 .....	34
Tabela 3.6 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura sobreestequiométrica ( $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ ) dada por 0.119/0.613/0.268 .....	34
Tabela 3.7 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura subestequiométrica ( $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ ) dada por 0.105/0.723/0.175 .....	34
Tabela 3.8 – Caracterização do leito de areia .....	35

## Nomenclatura de compostos químicos

Al	- Alumínio
C <sub>(s)</sub>	- Carbono sólido (carvão)
Ca	- Cálcio
CaO	- Óxido de cálcio
CO	- Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de carbono
CH <sub>4</sub>	- Metano
Cr	- Crómio
O <sub>2</sub>	- Oxigénio
Pt	- Platina
H <sub>2</sub>	- Hidrogénio
HC's	- Hidrocarbonetos
Cl	- Cloro
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	- Etileno
Fe	- Ferro
H <sub>2</sub> O	- Água
K	- Potássio
Mg	- Magnésio
MgO	- Óxido de magnésio
Na	- Sódio
Ni	- Níquel
N <sub>2</sub>	- Azoto
NO <sub>x</sub>	- Óxidos de azoto
S	- Enxofre
Si	- Silício
SO <sub>2</sub>	- Dióxido de enxofre

## Nomenclatura

Ar	- Área de seção livre do reator perpendicular ao escoamento	[m <sup>2</sup> ]
A <sub>0</sub>	- Área de distribuidor por orifício	[m <sup>2</sup> ·orifício <sup>-1</sup> ]
C <sub>A</sub>	- Concentração do gás A	[kmol O <sub>2</sub> .100kmol]
CA <sub>i</sub>	- Concentração de A no gás da fase i	[mol <sub>A</sub> ·cm <sup>-3</sup> ]
C <sub>Bi</sub>	- Concentração de B no gás da fase i	[mol <sub>B</sub> ·cm <sup>-3</sup> ]
C <sub>CO2</sub>	- Concentração de dióxido de carbono na mistura gasosa [kmolCO <sub>2</sub> .100kmol]	
C <sub>O2</sub>	- Concentração de oxigénio na mistura gasosa	[kmol O <sub>2</sub> .100kmol]
C <sub>0</sub>	- Concentração do reagente gasoso à entrada do reator	[kmol <sub>A</sub> ·m <sup>-3</sup> ]
E <sub>a</sub>	- Energia de ativação	[ - ]
E <sub>t</sub>	- Energia térmica	[kcal/mol]
g	- Aceleração da gravidade	[m·s <sup>-1</sup> ]
G <sub>i</sub>	- Caudal molar de i	[moli·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>in</sub>	- Caudal molar de mistura gasosa à entrada do reator	[mol <sub>G</sub> ·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>out</sub>	- Caudal molar de mistura gasosa à saída do reator	[mol <sub>G</sub> ·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>v</sub>	- Caudal volumétrico de uma mistura gasosa	[L·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>CO_in</sub>	- Caudal molar de CO à entrada do reator	[mol·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>CO_out</sub>	- Caudal molar de CO à saída do reator	[mol·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>mi_in</sub>	- Caudal mássico do componente i à entrada do reator	[g·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>mi_out</sub>	- Caudal mássico do componente i à saída do reator	[g·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>m_in</sub>	- Caudal mássico da mistura gasosa à entrada do reator	[g·min <sup>-1</sup> ]
G <sub>m_out</sub>	- Caudal mássico da mistura gasosa à saída do reator	[g·min <sup>-1</sup> ]
ΔH <sub>r</sub>	- Entalpia de reação química	[kJ·mol <sup>-1</sup> ]
k <sub>0</sub>	- Fator pré-exponencial	[m <sup>3</sup> ·kgc <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
K	- Constante de equilíbrio de adsorção	[ - ]
M <sub>G_in</sub>	- Massa molar de uma mistura gasosa à entrada	[kg.kmol <sup>-1</sup> ]
M <sub>G_out</sub>	- Massa molar de uma mistura gasosa à saída	[kg.kmol <sup>-1</sup> ]
M <sub>i</sub>	- Massa molar do componente gasoso i	[g <sub>i</sub> ·moli <sup>-1</sup> ]
n	- Número de moles	[mol]
N <sub>A</sub>	- Constante de Avogadro	[mol <sup>-1</sup> ]
P	- Pressão absoluta	[Pa]
P <sub>atm</sub>	- Pressão atmosférica	[Pa]
R <sup>*</sup>	- Constante dos gases perfeitos (= 8314 J.kmol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	[J.kmol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
R	- razão de equivalência (lambda)	[ - ]
(-r <sub>A</sub> ) <sub>i</sub>	- Velocidade intrínseca de desaparecimento do reagente A por reação homogénea na fase i	[mol <sub>A</sub> ·s <sup>-1</sup> ·V <sup>-1</sup> ]

$(r_B)_i$	- Velocidade intrínseca de aparecimento de um produto por reação homogénea na fase i	[mol <sub>B</sub> s <sup>-1</sup> ·V <sup>-1</sup> ]
$S_{BET}$	- Área específica da superfície do catalisador	[m <sup>2</sup> ]
T	- Temperatura absoluta	[K]
t	- Tempo	[min]
$\Delta t$	- Variação de tempo do ensaio	[min]
U	- Velocidade superficial referida à secção livre do escoamento	[m·s <sup>-1</sup> ]
V	- Volume	[m <sup>3</sup> ]
$W_a$	- Quantidade actual de O <sub>2</sub> usada	[kg O <sub>2</sub> actual/kg F]
$W_s$	- Quantidade estequiométrica de O <sub>2</sub>	[kg O <sub>2</sub> estequiométrica/kg F]
$X_{O_2}$	- Grau de conversão de O <sub>2</sub>	[ - ]
$X_{CO}$	- Grau de conversão de CO	[ - ]
$y_i$	- Fração molar do componente i (referido à mistura)	[mol <sub>i</sub> ·mol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ]
$y_{i-out}$	- Fração molar do componente i à saída	[kmol.kmol <sup>-1</sup> ]
$y_{i-in}$	- Fração molar do componente i à entrada	[kmol.kmol <sup>-1</sup> ]
$\Psi_i$	- Fração do volume do reator ocupado pela fase i	[m <sub>i</sub> <sup>3</sup> ·m <sub>r</sub> <sup>-3</sup> ]
$\Phi_p$	- Esfericidade das partículas do enchimento	[ - ]
$\theta_A$	- Fração de superfície ocupada	[ - ]
$\lambda$	- Razão de equivalência	[ - ]
$\alpha_i$	- Fração volumétrica de sólidos na fase i	[m <sub>s</sub> <sup>3</sup> ·m <sub>i</sub> <sup>-3</sup> ]

### Subscriptos

i	- referente ao iésimo componente de uma mistura gasosa
j	- referente ao sensor de caudal mássico j ou à mistura j
G	- referente a uma mistura de gases
in	- referente à entrada do reator
out	- referente à saída do reator

## **Lista de abreviaturas**

BET	- Brunauer Emmet-Teller
CSTR	- Continuous Stirred Tank Reactor
ER	- Eley-Rideal
GEE	- Gás com Efeito de Estufa
GPM	- Gramas Por Minuto
L-H	- Langmuir – Hinshelwood
LPM	- Litro Por Minuto
PFR	- Plug Flow Reactor
WGS	- Water- Shift reaction
RLFZ	- Reator de Leito Fluidizado
UCG	- Underground Coal Gasification





## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna caracteriza-se pelo crescimento populacional e o consumo de recursos numa escala tal que se pode antecipar não ser possível de sustentar durante mais tempo, sem que se tomem medidas drásticas de fundo (Conferência de Paris 2015).

O aumento da qualidade de vida associado ao fácil acesso de recursos tem gerado um crescimento da utilização de recursos de energia, como é o caso dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) e combustíveis renováveis (biomassa), cuja energia se encontra armazenada nas suas ligações moleculares e que através de processos termoquímicos dá origem a energias útil (p.e. energia térmica). Uma das formas de reduzir a pressão sobre os limitados recursos energéticos existentes no planeta é aumentar progressivamente o uso de recursos renováveis (p.e. biomassa), em detrimento do uso de recursos fósseis mas também melhorar a eficiência na conversão dos combustíveis, na procura de processos de conversão cada vez mais limpos.

### 1.1 CONVERSÃO DE RECURSOS ENERGÉTICOS

A conversão de combustíveis respeita a um complexo conjunto de reações químicas em que as ligações químicas desses combustíveis são destruídas para dar origem a outras substâncias, mais simples, cuja natureza depende da abundância de oxigénio. Os recursos energéticos podem ser usados para a produção de energia térmica ou para a produção de matérias primas para a indústria. Estes processos de conversão têm como característica comum o facto de serem poluentes.

#### 1.1.1 *PRODUÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA*

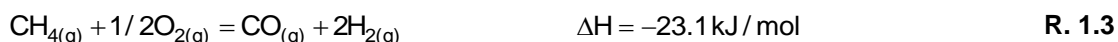
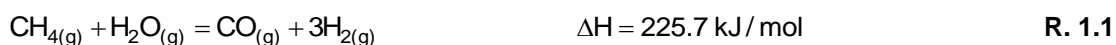
A reação mais corrente de conversão de combustíveis ocorre na presença de excesso de oxigénio (reação sobreestequiométrica) sendo usada como processo de produção de energia térmica que se manifesta na elevada temperatura a que se apresentam os produtos de reação (compostos por gases simples ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), correspondendo à libertação de grande quantidade de calor, que proporciona o seu uso em muito diversificado número de aplicações (ex: produção de utilidades (água quente, vapor, eletricidade, trabalho mecânico, etc.)

### 1.1.2 PRODUÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A INDÚSTRIA

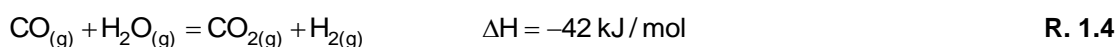
Na presença de quantidades de oxigénio sucessivamente inferiores à estequiometria (reação subestequiométrica) ocorrem produtos, ditos de combustão incompleta, tais como CO, C(s) e HC's. Estes compostos têm muito interesse para a indústria de síntese ou apenas como "carriers" de energia, tais como os destinados a criar substitutos combustíveis a introduzir na rede de gás combustível. Contudo a extensão das referidas reações está dependente da temperatura, do tempo de residência, da concentração dos reagentes e da existência de sólidos que ocasionam interferências (ou servindo de catalisadores ou de inibidores) na velocidade de reação (cinética).

#### 1.1.2.1 PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

O gás síntese refere-se a um produto gasoso composto por CO e H<sub>2</sub>, e que resulta a partir dos processos de gasificação de combustíveis. (Cui et al., 2014) realizaram um estudo da produção de gás síntese usando metano como principal reagente, na presença de vapor de água, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (condição subestequiométrica), de acordo com as seguintes reações.



Por outro lado a produção de hidrogénio a partir da reação do vapor de água com CO (reação de deslocamento ou *shift reaction*) pode ser descrita segundo (Valliyappan, Bakhshi, & Dalai, 2008) por:



As reações de formação de H<sub>2</sub> são geralmente fortemente endotérmicas e exigem elevadas temperaturas para que possam ocorrer. A aplicação do gás de síntese exige processos prévios de separação de contaminantes (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) de forma a obter misturas puras com respeito por proporções CO/H<sub>2</sub> apropriadas.

No entanto (André, R.M.N., 2007), apresenta as mesmas reações, sendo que as variações de entalpia expressas registam valores (10-20 kJ/mol). O autor refere ainda reações de oxidação do carvão metanação e "*reforming*" do CH<sub>4</sub> com vapor ou CO<sub>2</sub>.

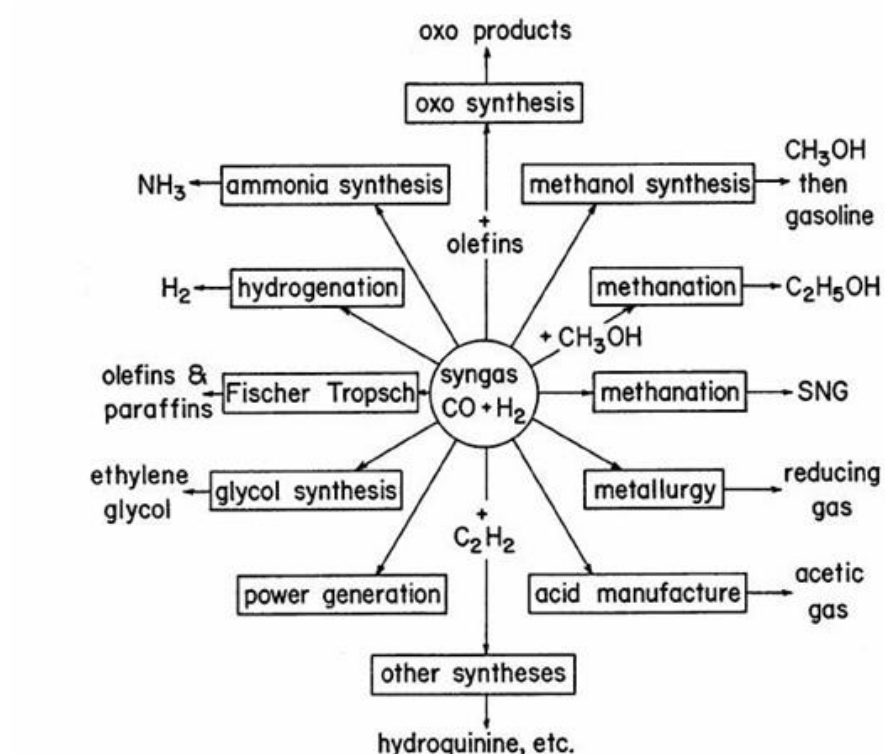
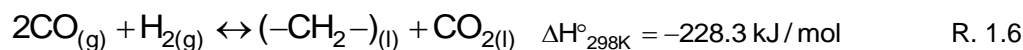
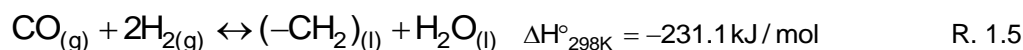


Figura 1.1 – Aplicações para o gás de síntese

### 1.1.2.2 REAÇÕES DE FISHER-TROPSCH

A síntese de Fisher-Tropsch tem como objetivo a produção de hidrocarbonetos em estado líquido (gasolina, querosene e lubrificantes) a partir do gás síntese, através de reações exotérmicas, tais como:



Os hidrocarbonetos produzidos na síntese de Fisher-Tropsch podem ser utilizados como combustíveis de acordo com o número de átomos de carbono, tais como, o gás de petróleo liquefeito (C3-C4), gasolina (C5-C12), gasóleo (C13-C22) e ceras (C23-C33). Os álcoois primários do produto também tem muitas aplicações industriais. Por exemplo, álcoois superiores, que contêm mais do que seis átomos de carbono são o principal

material a sintetizar agentes tensioativos de lavagem, plastificantes e outros produtos químicos finos diversos (Li, Tang, Zhou, Li, & Yuan, 2014).

## 1.2 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DE COMBUSTÍVEIS

As tecnologias de conversão de combustíveis incluem as tecnologias de combustão (incluindo de incineração) e as tecnologias de gasificação, que diferem entre si em função da escala, do estado em que se apresenta o combustível, do modelo de mistura (reator) e acima de tudo da razão de equivalência ( $\lambda$ )

$$\lambda = \frac{W_a}{W_s} \quad \text{Eq 1.1}$$

que estabelece a razão entre a quantidade de oxigénio efetivamente utilizada e a quantidade estequiométrica para a conversão completa do combustível a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Sendo as tecnologias de conversão de combustíveis muito diversificadas, este trabalho foca-se em apenas na tecnologia de leito fluidizado borbulhante, que, no âmbito da conversão de combustíveis, pode ser usada quer para a combustão quer para gasificação, sendo particularmente útil para aplicações que envolvem o uso de sólidos combustíveis.

### 1.2.1 LEITO FLUIDIZADO

Num leito fluidizado, é utilizado um material inerte finamente dividido em partículas (e.g. sílica de areia) o que permite obter condições de intensa transferência de energia e massa em todo o reator, que tornam homogénea a temperatura e facilitam o contacto entre o agente de oxidação e o combustível. Para tal, os gases que atravessam reativos e gás de arraste são introduzidos a uma velocidade tal que permite que as partículas do leito entrem em movimento, encontrando-se assim no estado de fluidizadas. Estes reatores são muito mais flexíveis em termos de combustíveis do que os reatores de leito fixo. Esses podem ser divididos em dois grandes grupos: reatores borbulhantes e reatores circulantes (Basu, 2006) (Figura 1.18). Os reatores borbulhantes não permitem atingir altas conversões de combustíveis sólidos, um problema que os reatores circulantes conseguem resolver por aumentar o tempo de residência dos sólidos. (Basu, 2006). É de esperar que num futuro próximo os reatores de leito fluidizado sejam os mais utilizados para a conversão de biomassa e/ou resíduos (Gómez-Barea & Leckner, 2010).

A utilização de sólidos com propriedades catalíticas permite melhorar significativamente o desempenho destes reatores em relação às reações químicas em que intervêm alguns gases, tais como os que são objeto deste estudo. Visto que as altas temperaturas podem provocar a sinterização das cinzas no reator, o uso de catalisadores permite melhorar a conversão com temperaturas mais baixas. São igualmente utilizados para a purificação de gás de síntese e craqueamento de alcatrões. Os reatores de leito fluidizado são a tecnologia mais adequada para a integração de catalisadores, funcionando como aditivos no leito (Richardson, et al., 2012)

### **1.3 NOVAS TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DE COMBUSTÍVEIS**

A conversão de combustíveis é um processo muito marcado por problemas ambientais, nomeadamente as emissões para a atmosfera de gases ácidos e de as emissões de GEE. As novas tecnologias de conversão surgem com o propósito de melhorar a eficiência de geração de energia e / ou reduzir as emissões nocivas. Alguns exemplos são referidos nos parágrafos seguintes. (Lior, 1997)

#### *1.3.1 FLAMELESS COMBUSTION*

O fenómeno de combustão sem chama (combustão catalítica) tem efeitos significativos sobre a redução de emissões e melhoria do desempenho de combustão. A reação é estável, as emissões de NO<sub>x</sub> são vestigiais, o nível de ruído é suave e há menor formação de monóxido de carbono nos gases de escape. (Abuelnuor et al., 2014)

#### *1.3.2 OXICOMBUSTÃO*

Uma das mais promissoras alternativas à combustão tradicional é a oxicombustão, que utiliza oxigénio puro em vez de ar para a combustão, em particular na conversão energética de carvão. O resultado é a emissão de efluente contendo CO<sub>2</sub> relativamente puro, pronto para a captura, armazenamento ou utilização direta (AirLiquide, 2008), esta técnica está a ser uma das tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> líder na indústria de geração de energia. O comburente é uma mistura de oxigénio e gás recirculado resultante da oxicombustão (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) (Murphy & Shaddix, 2006)

### 1.3.3 GASIFICAÇÃO IN SITU

A gasificação é um processo termoquímico onde há produção de gases de valor energético, a partir da reação de um combustível sólido com um gás. Os produtos da reação como metano, hidrogénio e monóxido de carbono são assim aproveitados na produção de energia elétrica, térmica e produção de combustíveis líquidos. (Cui et al., 2014)

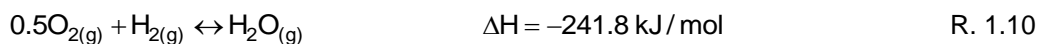
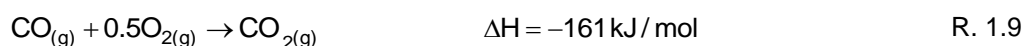
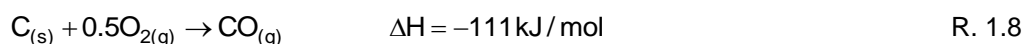
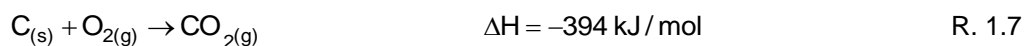
A gasificação in situ é um processo que visa a gasificação de um combustível sólido no seu local de origem, i.e., numa cama subterrânea de carvão há introdução do agente de gasificação (O<sub>2</sub> e/ou H<sub>2</sub>O (g)). Este processo é também denominado de UCG (*underground coal gasification*) em que o carvão é aquecido a altas temperaturas de forma a que haja contacto reativo entre gás-sólido. A reação dá-se durante um determinado percurso em que há presença de sensores que asseguram que a reação decorre em condições de temperatura, pressão e tempo de residência apropriados.

### 1.3.4 GASIFICAÇÃO DUAL OU POR ESTÁGIOS

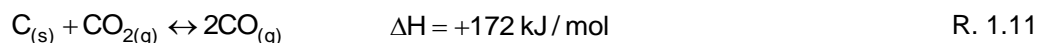
A gasificação dual ou por estágios (DFB) é um processo típico de sistemas de leito fluidizado duplo. (Sette, Pallarès, & Johnsson, 2014)

O sistema de reator duplo contempla um reator de oxidação (combustão) para produção de energia térmica e um reator de redução (gasificação) para produção de H<sub>2</sub> e CO. Este processo é também utilizado com CLAS (Chemical Looping Air Separation) que possibilita a captura de CO<sub>2</sub>, tornando-o importante na componente ambiental com vista da redução dos GEE. (Zhu, Zhang, Fan, & Jiang, 2015)

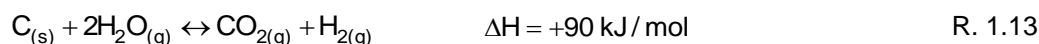
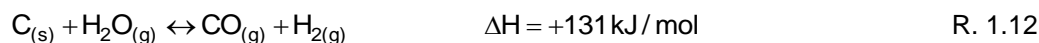
Este processo faz geralmente uso de combustíveis sólidos como o carvão e biomassa tanto na oxidação como na redução. A combustão por gasificação do carbono segue as seguintes reações:



Reação de Boudouard da gasificação do carbono e redução do  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ ,



Por sua vez a gasificação do carbono que ocorre num diferente reator,



A reação WGS (Water-shift gas)

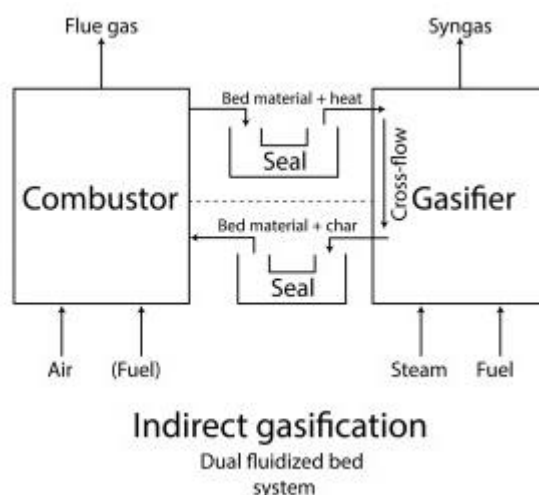


Figura 1.2 - Esquema do processo de um sistema DFB (Fonte:(Sette et al., 2014))

#### 1.4 A FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO DE POLUENTES EM PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Os processos termoquímicos envolvendo a conversão de combustíveis são caracterizados pelo facto de, nas condições de reação a alta temperatura, envolverem um grande número de diferentes compostos químicos, geralmente de composição simples, a maioria dos quais reconhecidos como radicais e iões, com períodos de existência relativamente curtos, geralmente com baixa concentração, mas que são responsáveis por elevada reatividade química. Nas referidas condições os compostos que podem ocorrer de forma mais abundante dependendo da composição elementar da mistura reagente e, em particular do teor de oxigénio, incluem:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,

C(s) e SO<sub>2</sub>; outros compostos, menos abundantes, que podem ocorrer nos produtos incluem: NH<sub>3</sub>, NO, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, HCN, entre outros.

No âmbito deste estudo foram selecionados o CO e CH<sub>4</sub> em misturas contendo O<sub>2</sub> na presença de um gás “inerte”, tendo sido selecionado o azoto, embora se saiba que nas condições de alta temperatura também este pode intervir e dar origem à formação de NO (Matos, 1995)

#### 1.4.1 GASES

O metano ocorre na natureza sob a forma de concentrações de gás natural, associado ao petróleo bruto e ao carvão (carbono fóssil). Decorre também associado aos processos biológicos em resultado dos processos anaeróbios de degradação da matéria orgânica. É conhecido que baixas concentrações de metano são naturais em “coal bed methane” (CBM) e gases de exaustão, sendo que a sua concentração depende das condições operatórias. (Yang, Yang, Zhang, Guo, & Ran, 2015). O metano é o hidrocarboneto que apresenta o poder calorífico mais elevado. Misturado com ar, o metano dá origem a misturas explosivas (entre 3 e 15%v/v).

Por outro lado o CO é um gás pouco inflamável, incolor e inodoro, mas contudo com elevado nível de perigosidade, porque quando inalado tem a capacidade de se ligar à hemoglobina, impedindo-a de se ligar e transportar oxigénio. O CO é um produto da combustão incompleta e, sendo também o produto primário da reação heterogénea de gasificação do coque, tem a possibilidade de intervir posteriormente competindo como o coque pelo reagente de gasificação quer homogénea quer cataliticamente. Há a necessidade de conhecer as características da reação homogénea; CO+O<sub>2</sub> em particular em condições subestequiométricas.

#### 1.4.2 CATALISADORES E OUTROS SÓLIDOS

A catálise é o fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um determinado material estranho à estequiometria da reação (catalisador), aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (IUPAC, 1976). Os catalisadores têm assim grande interesse industrial quer porque aumentam a velocidade da transformação de reagentes em produtos reduzindo as dimensões dos reatores quer porque contribuem para a eficácia na transformação de matérias primas em produtos desejados. Por outro lado a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter



produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente (Figueiredo e Ribeiro, 1987). Deste modo a introdução de um catalisador no sistema reacional proporciona um novo percurso da reação, sendo que esta será energeticamente mais favorável (menor energia de ativação; maior velocidade de reação). Dependendo do tipo de reação, dos reagentes envolvidos e outras condições operatórias como temperatura, pressão e tempo de residência, determina a (seletividade do catalisador).

Neste trabalho foram usados três sólidos (areia siliciosa, material ferromagnesiano e cinzas de biomassa), estes materiais podem ter uma influência catalítica ou inibidora, de acordo com as suas características físico-químicas (porosidade, adsorvidade, espécies reativas da camada superficial, centros ativos, etc). Através do ensaio experimental é possível determinar o melhor catalisador a ser utilizado, para determinada reação. (Figueiredo e Ribeiro 1987).

Na reação de oxidação de  $\text{CH}_4$  em condições subestequiométricas, ou seja, com déficit de oxigénio, pode ocorrer a formação de fuligem. Este produto são geralmente, agregados de partículas individuais pseudo-esféricas cujo diâmetro se situa geralmente entre 10 e 40  $\mu\text{m}$ , podendo atingir 500  $\mu\text{m}$  em sistemas de pirólise. (Lahaye, 1990).

A formação de fuligem pode ser um fenómeno indesejado, p.e. em motores de combustão interna a gasóleo, representando problemas no mecanismo do processo, ou seja perdas de energia e emissões de partículas para o ambiente. Contudo, a fuligem pode igualmente ser um produto desejado, pois encontra aplicação na produção de produtos (exfabrico de tinteiros ou incorporação em pneus), quer para atuar como um agente radiante promotor de transferência de calor em chamas grandes (Stanmore, et al., 2001)

## **1.5 OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO**

O objetivo do trabalho consiste num estudo das reações de oxidação do metano e do monóxido de carbono pelo oxigénio, na presença de gás inerte, quer em condições homogéneas quer em condições heterogéneas em leito fluidizado borbulhante, considerando diferentes tipos de materiais: areia de quartzo, partículas de material ferromagnesiano e partículas de cinzas com origem num leito usado na combustão de biomassa – nomeadamente ao nível da conversão e velocidade de reação em diferentes condições de estequiometria e a diferentes temperaturas.

## **2 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE CO E CH<sub>4</sub> EM LEITO FLUIDIZADO**

Um reator de leito fluidizado borbulhante é caracterizado pela coexistência de entidades de escoamento, designadas de fase bolha e fase emulsão. As bolhas são porções individualizadas de gás, com um conteúdo muito baixo de sólidos, que atravessam em curto-circuito o leito, resultando por vezes do colapso de bolhas mais pequenas durante o trajeto ascensional. A fase densa, ou emulsão, é uma mistura de gás e leito de partículas em suspensão, com elevada concentração de sólidos. Dependendo da natureza das partículas e dos reagentes gasosos que atravessam o leito assim é possível a ocorrência em simultâneo de um ou mais mecanismos de reação: desde os mecanismos homogêneos envolvendo apenas os gases, os mecanismos catalíticos envolvendo os gases e as superfícies dos sólidos mantendo a respetiva integridade (ação catalisadora) e os mecanismos heterogêneos, caso os sólidos sejam convertidos em outras espécies químicas nomeadamente por reação com os gases.

O estudo realizado pretende contribuir para perceber as eventuais incidências catalíticas que os diferentes tipos de leito podem exercer sobre as reações de oxidação do metano e do CO pelo oxigénio.

### **2.1 INTRODUÇÃO**

O estudo das reações químicas a alta temperatura em leito fluidizado exige um modelo de escoamento do fluido que nos permita determinar os tempos de contacto de reagentes tendo em vista a determinação da velocidade de reação química. A partir da velocidade de reação química é possível inferir os parâmetros de um modelo cinético que seja considerado apropriado para o efeito.

O interesse deste assunto deriva do facto de assim ser possível estabelecer as condições mais apropriadas para otimizar a extensão das reações (em termos de produtos e obtenção de energia) e simultaneamente perceber o modo como é possível reduzir a emissão de compostos poluentes para a atmosfera.

Neste âmbito cabe analisar o assunto tendo em conta as várias perspectivas e informações disponíveis, em ordem a dispor de um modelo de suporte a análise da informação experimental.

No processo de oxidação de poluentes em leito fluidizado pode ocorrer reação química envolvendo quer a fase gasosa quer a(s) fase(s) sólida(s), ou seja, a reação química em leito fluidizado pode decorrer em condições homogéneas em fase gasosa e em condições heterogéneas envolvendo os gases e os sólidos que constituem o leito sendo que estes podem funcionar apenas como catalisadores. Nas reações heterogéneas a transformação dos reagentes em produtos envolve pelo menos duas fases, denominando-se num sistema bifásico, entre as quais podem ocorrer transferências de massa e de energia (Hattingh, et al. 2011)

Neste trabalho, são objeto de estudo dois tipos de reação: a reação entre o CO e o O<sub>2</sub> (reação homogénea) variando a estequiometria e a composição dos leitos (reação catalítica) e a reação entre o CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> seguindo os mesmos pressupostos.

A modelização das reações homogéneas exige o controlo de um conjunto de parâmetros físico-químicos que permitam avaliar a velocidade de reação, tais como a taxa de conversão, a composição dos gases, a pressão do ensaio que deve ser uniforme, o contacto entre as várias fases e a temperatura de ensaio que tem influência posteriormente na velocidade de reação (Gómez-Barea & Leckner, 2010).

Para a conversão dos gases é necessário o controlo de várias condições de operação como a temperatura, pressão e caudal de gás dos reagentes.

## **2.2 MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO**

### *2.2.1 ESTEQUIOMETRIA E TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES*

Os estudos de equilíbrio químico necessitam apenas de informação que respeita ao valor de propriedades termodinâmicas (entropia e entalpia) relativas a cada espécie, a uma determinada temperatura e pressão, conhecida também a abundância de cada elemento químico. A informação necessária de cada componente inclui ainda a massa molecular, a fórmula molecular e o estado físico, encontrando-se reunida nas tabelas JANNAF (Stull and Prophet, 1971).

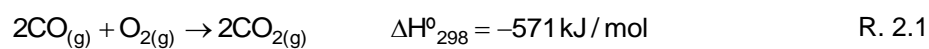
A estequiometria e a análise da distribuição dos produtos de reação, são importantes ferramentas no que concerne ao estabelecimento dos mecanismos de reação. A termodinâmica permite prever a composição de equilíbrio de um conjunto de espécies químicas (compostos, radicais e iões) para o que é apenas necessário conhecer para além da temperatura, a pressão e a composição elementar da mistura, a entropia

absoluta e a entalpia de formação a essa temperatura de cada espécie considerada. A utilidade da composição de equilíbrio pode ser escassa, em particular a baixa temperatura, ou para tempos de residência curtos ou mistura insuficiente, pois nestas condições não é garantido que as misturas se encontrem em equilíbrio (Matos 1995).

A segunda lei da termodinâmica fornece o suporte teórico que descreve o estado de equilíbrio, ou seja as funções de estado que indicam em que direção deve evoluir um processo natural e espontâneo. A energia livre de Gibbs é a função de estado mais conveniente para estudar a evolução de um sistema termodinâmico a pressão e a temperatura constantes, que sendo duas variáveis termodinâmicas facilmente observáveis e controláveis correspondem a condições de trabalho de grande interesse prático.

### 2.2.2 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CO

A reação de oxidação do monóxido de carbono pode ser expressa segundo, (Cui et al., 2014) por:



As reações de oxidação de CO são reações exotérmicas que podem ocorrer quer em condições homogêneas quer catalíticas, na presença de sólidos mais ou menos reativos.

Os catalisadores são substâncias capazes de promover reações que, em fase homogênea decorreriam de forma mais lenta. Durante a reação catalítica o sólido participa no processo de conversão envolve-se na formação de ligações de natureza transitória ao nível da camada molecular superficial, que determinam o favorecimento de um determinado mecanismo de reação, e daí alterando a distribuição dos produtos.

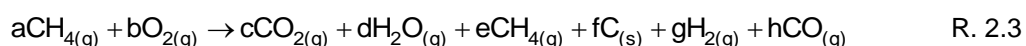
### 2.2.3 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CH<sub>4</sub>

Ao contrário do CO, a oxidação de CH<sub>4</sub> pode dar origem a um diversificado conjunto de produtos, nomeadamente de combustão incompleta. A oxidação completa do CH<sub>4</sub> é dada por



Esta reação expressa por (Yang et al., 2015) ocorre com excesso de oxigénio para formação dos produtos observados. Quando a reação ocorre com défice de oxigénio pode dar origem a outros produtos, tais como CO e H<sub>2</sub>. (Galvita et al. 1997) O metano resultante da sua combustão incompleta, também se pode decompor termicamente em carbono sólido e hidrogénio (Schultz & Agar, 2015)

A reação é expressa em (R. 2.3), em que as frações dos produtos variam conforme composições da mistura de alimentação e temperatura, como será abordado ao longo do trabalho. A entalpia da reação varia assim de acordo com a concentração dos produtos formados.



As frações dos compostos (c, d e, f, g h) seguem os mecanismos das reações subestequiométricas, onde as reações (C/O, C/H, CH<sub>4</sub>/calor; O<sub>2</sub>/calor e O/H) em determinadas condições operatórias têm mais facilidade na formação de determinado produto.

## 2.3 MODELO CINÉTICO DAS REAÇÕES

Para uma determinada aplicação, não basta verificar que uma reação a uma determinada temperatura é espontânea - é ainda essencial conhecer a velocidade com que ela progride. A velocidade de reação de aparecimento ou desaparecimento de uma substância é condicionada pela abundância de reagentes (e produtos, no caso de reações reversíveis), pelo mecanismo pelo qual a reação ocorre ao converter reagentes em produtos (homogéneo ou heterogéneo), pela ordem de reação e pela constante de velocidade de reação que depende da temperatura (lei de Arrhenius).

Quanto maior for a abundância de reagentes e produtos em geral, maior é a velocidade de reação, traduzido no efeito que se designa por “efeito da ação da massa”; nestas circunstâncias mais marcado pode ser o efeito em termos de temperatura no caso de reações exotérmicas.

O mecanismo de reação refere-se à sequência de passos de transformação que a reação segue durante a sua progressão de reagentes para produtos: pode ser simples ou complexo. Para a velocidade de reação química homogénea de aparecimento e/ou

desaparecimento de uma determinada espécie química, contribuem ainda as outras espécies químicas presentes no meio e que fazem o papel de "third body", servindo como ativadores, inibidores ou mesmo venenos. A presença de certas superfícies sólidas em determinados estados de ativação superficial (quartzo, coque, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oferecem suporte catalítico a muitas das reações que a desenrolar-se homoganeamente seriam muito mais lentas.

As reações em estudo ocorrem em fase homogênea por um lado e também ocorrem em fase catalítica nomeadamente tendo em conta a existência de superfícies sólidas (partículas de enchimento correspondentes ao leito que é parte integrante do reator de leito fluidizado).

O efeito da temperatura é de aumentar a velocidade de reação com o aumento de temperatura dado pela lei de Arrhenius.

### 2.3.1 VELOCIDADE DE REAÇÃO EM CONDIÇÕES HOMOGÊNEAS

Os estudos de cinética são realizados por análise de parâmetros em que determinada reação opera, são exemplo a temperatura, caudal e concentração de gases.

O modelo cinético vem ao encontro do estudo da velocidade de reação que é definida pela alteração do número de moles dos reagentes, ou produtos, por unidade de tempo e por unidade de volume da mistura reativa. (Smith, J.M, 1981).

No caso dos reatores em leito fluidizado a ocorrência de reações homogêneas pode suceder na fase bolha, mas dificilmente poderá ser usada para conseguir as respetivas características cinéticas

#### 2.3.1.1 MODELO SIMPLES

Quando a reação se dá em fase homogênea, a velocidade de desaparecimento do componente A pode ser expressa por:

$$(-r_A)_i = \frac{dC_{Ai}}{dt} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde  $(-r_A)_i$  é referido à unidade de volume do reator. A expressão cinética da velocidade de reação depende do mecanismo da reação, ou seja a sequência de passos intermediários que ocorrem entre os reagentes a sua conversão em produtos. A forma

mais simples de conceber este mecanismo é admitir que a reação ocorre num único passo. A velocidade de desaparecimento de um reagente A numa reação com estequiometria dada por  $A \rightarrow B$ , expressa em  $\text{mol}_A \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  referida ao volume útil do reator que suporta a reação, obedecendo a uma cinética simples de primeira ordem unicamente em A, viria dada por

$$(-r_A)_i = kC_{A_i} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Em que k é a constante cinética de primeira ordem com base na concentração de gás na fase i. Por outro lado poderia determinar a velocidade de aparecimento de B baseado na condição de estequiometria da reação dada por  $A \rightarrow B$ , obedecendo a uma cinética de primeira ordem unicamente em A é expressa, como:

$$(-r_A)_i = kC_{A_i} = (r_B) = k(C_{A0i} + C_{B0i} - C_{Bi}) \quad \text{Eq. 2.3}$$

Em que as abundâncias iniciais do reagente e do produto na fase i são dadas por  $C_{A0i}$  e  $C_{B0i}$ , respetivamente (ver Matos, 1995).

### 2.3.2 MODELO DE REAÇÃO EM CONDIÇÕES HETEROGÉNEAS

Numa reação catalítica onde um reagente gasoso é convertido cataliticamente em produtos, é necessário que este seja adsorvido pela superfície do catalisador e posteriormente desorvido. Este processo é descrito por (Figueiredo e Ribeiro, 1987)

- Difusão dos reagentes até à superfície (difusão externa);
- Difusão dos reagentes no interior do catalisador (difusão interna);
- Adsorção dos reagentes nos centros ativos;
- Reação à superfície entre espécies adsorvidas;
- Desorção dos produtos;
- Difusão até ao exterior da partícula;
- Difusão para a fase gasosa

Realizaram estudos na oxidação do CO com catalisadores metálicos e com auxílio da quimiluminescência, comprovando o facto de o CO ter baixa reatividade e o uso de catalisadores certos ter um papel catalítico na reação (Han, et al., 2015).

(Smith, 1981) sistematiza os vários parâmetros dos sólidos catalíticos nomeadamente a área superficial onde o gás pode ser adsorvido fisicamente pela superfície da partícula, a porosidade e a tortuosidade dos poros. A equação teve por base o método de Brunauer-Emmett-Teller. (BET).

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{C-1}{n_m} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{n_m C} \quad \text{Eq 2.4}$$

em que, P é a pressão parcial do solvente na fase gasosa (Torr), P<sub>0</sub> é a pressão de saturação (Torr), n a quantidade de gás adsorvido (Mol g<sup>-1</sup>), n<sub>m</sub> é a capacidade de adsorção da monocamada (mol g<sup>-1</sup>) e C a constante BET. A equação BET enquadra-se nas reações isotérmicas com uma gama no equilíbrio de pressão de 0.05 < P/P<sub>0</sub> < 0.35.

A monocamada pode ser determinada pela interceção da eq. 2.5 e as equações isotérmicas, sendo que a área específica (S<sub>BET</sub>) é expressa por:

$$S_{BET} = aN_A n_m \quad \text{Eq 2.5}$$

Com “a” a área de secção transversal da molécula.

Outro ponto referido diz respeito à densidade do sólido e o seu respetivo volume no reator. Este parâmetro conclui que o tempo de residência dos gases no reator será menor quanto maior for o volume ocupado pelo sólido. Relativamente à estrutura e composição do sólido, estes são classificados de acordo com a sua porosidade e consoante o processo em que são envolvidos podem dar origem a compostos indesejados.

#### 2.3.2.1 MODELO SIMPLES

Os estudos de cinética deverão ser realizados através da observação das reações que ocorrem em condições de controlo distintas (temperatura, caudal e concentração de gases). A velocidade de reação em condições heterogéneas pode ser expressa como mol<sub>A</sub>.g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> referida à massa de catalisador disponível no reator que suporta a reação e a concentração de reagente na fase gasosa, de forma análoga às reações homogéneas.

A equação de Arrhenius é um modelo útil para a analisar a velocidade de reação em relação à temperatura. Esta equação é principalmente utilizada quando as reações ocorrem a pressões baixas, sendo a velocidade de gasificação dada por (Klose & Wölki, 2005)



$$(-r_A) = k_0 e^{-E_a/RT} C_A^n \quad \text{Eq. 2.6}$$

Sendo A o gás reativo,  $k_0$  corresponde ao fator pré-exponencial,  $E_a$  à energia de ativação, R a constantes dos gases perfeitos, T à temperatura da reação,  $C_A$  à concentração do gás reativo (A), e n representa um parâmetro empírico relativo à ordem da reação.

### 2.3.2.2 MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD E RIDEAL-ELEY

Numa reação catalítica unimolecular  $A \rightarrow B$  em que o reagente é adsorvido sem decomposição e admitindo que B não é adsorvido, a velocidade de reação será:

$$(-r_A) = k\theta_A = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Sendo que  $\theta_A$  é a fração da superfície ocupada, ou seja, a razão entre a quantidade de reagente adsorvido pela quantidade máxima adsorvida, P (pressão de equilíbrio), K (constante de equilíbrio de adsorção) e k (lei de Arrhenius).

No caso de  $\theta_A$  ser baixo, significa que a espécie A é pouco adsorvida ( $K_A$  ou  $P_A$  baixo) a reação de primeira ordem será:

$$(-r_A) = k\theta_A = kK_A P_A \quad \text{Eq. 2.8}$$

Por outro lado a espécie P pode também ser adsorvida. Nesse caso a velocidade de reação expressa será proporcional a  $\theta_A$ :

$$(-r_A) = k\theta_A = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Onde, a dependência da constante de velocidade em ordem à temperatura é dada pela equação de Arrhenius

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad \text{Eq. 2.10}$$

E a constante de equilíbrio de adsorção é dada pela equação de van't Hoff

$$K_A = C_A \exp(-\Delta H / RT) \quad \text{Eq. 2.11}$$

Dependendo a velocidade de reação da área ativa para reação, pelo que pode ser expressa em mol<sub>A</sub>.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

O modelo de Rideal-Eley é decorrente do modelo L-H, p.e. na reação catalítica em fase gasosa.



O modelo R-E, assume que apenas um dos reagentes, assim como um dos produtos sofre adsorção no centro ativo, o restante permanece em fase gasosa.

$$(-r_A) = \frac{kK_A P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_D P_D)} \quad \text{Eq 2.13}$$

Onde apenas reagem cataliticamente A e C, ou seja, B e C permanecem apenas em fase gasosa ( $K_B=0$  e  $K_D=0$ ).

## 2.4 MODELO DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Os reatores de leito fluidizado são dotados na capacidade de distribuir um gás reativo ascendente através de injetores. O gás introduzido fluidiza um leito que pode ser composto por partículas mais ou menos inertes ou mesmo partículas sólidas reativas (Matos, 1995).

Por outro lado a modelização deste tipo de reator não se pode focar apenas na zona do leito, visto que as reações também podem ocorrer em fase homogénea situada acima do leito até à sonda de medição ("freeboard").

No que respeita ao modelo de escoamento do gás através do leito, o mais usual é considerar o modelo de duas fases CSTR-PFR de Davidson & Harrison (ibidem Matos, 1995), em que a reação pode ocorrer homogeneamente em bolhas (ou fase bolha) que se deslocam com um comportamento do tipo pistão (PFR), mas também de forma homogénea e catalítica na designada a fase emulsão (ou fase densa) devido ao contacto dos gases com os sólidos, segundo um modelo de mistura perfeita (CSTR) na fase densa.

Acima do leito de partículas, ou seja no "freeboard", o espaço remanescente até à sonda de amostragem trata-se de de um reactor homogéneo de mistura perfeita ou pistão.

O ambiente de combustão em leito fluidizado caracteriza-se pela presença de diversos tipos de sólidos e espécies gasosas redutoras (em especial quando operado por estágios). Às superfícies de alguns destes sólidos é reconhecido o papel de catalisador, isto é, o de baixar a energia de ativação de algumas das reações homogéneas e permitirem assim que elas se desenrolem a velocidades apreciáveis a temperaturas mais baixas, o que altera os mecanismos de reação preferencial (e de distribuição de produtos finais). (Matos 1995).

Tal como observado em estudos anteriores no efeito catalítico de materiais metálicos nas reações, é possível que algumas superfícies metálicas possam desempenhar papéis catalíticos nas reações homogéneas. No enquadramento deste trabalho e analisando a constituição do reator, fazem parte destas superfícies metálicas provenientes dos injetores e da sonda que se encontra na zona *freeboard*.

Estudos realizados por (Żukowski et al, 2003) sobre a combustão de gás natural num RLFZ borbulhante com partículas inertes permitiram concluir que a reação depende maioritariamente da temperatura, sendo que a temperaturas mais baixas a reação ocorre na zona *freeboard* sendo que na camada densa a velocidade de reação é maior quanto maior a temperatura do leito.

(Yang et al., 2015) realizaram um estudo da combustão de metano com catalisadores de paládio baseando-se no modelo de duas fases e concluíram que o desvio máximo da conversão de metano é de 15% entre as fases de emulsão e bolha.

(Ribeiro et al., 2004) desenvolveu um modelo baseado na transferência de calor entre a fase de bolha e a fase de emulsão, considerando as variações de caudal, contacto com as paredes do reator e radiação, concluindo que o desvio máximo entre as duas fases era menor que 100°C.

Assim a modelização desta complexa situação pode considerar simplificações que vão de um reator ideal (homogéneo ou heterogéneo) ou uma associação de reatores ideais CSTR-PFR seguido de PFR ou ainda, uma situação de modelização de base numérica, construída a partir do dispositivo experimental utilizado.

#### 2.4.1 REATOR HOMOGÉNEO

Para efetuar o estudo cinético, a determinação da velocidade é feita recorrendo a métodos dos reatores químicos (Levenspiel, 1991), assegurando condições de estado estacionário, isotérmicas e sem apresentar gradientes de velocidade.

Para efeitos de modelização é considerado um reator homogéneo com escoamento pistão ideal e em estado estacionário expresso pela Eq.2.1, ou seja, para o desaparecimento de A vem

$$u \frac{dC_A}{dz} + (-R_A) = 0 \quad \text{Eq. 2.14}$$

Pelo que “u” é a velocidade superficial do gás e  $(-R_A)$  é a velocidade instantânea de reação.

#### 2.4.2 MODELOS DE MISTURA DE LEITOS FLUIDIZADOS

Num reator de leito fluidizado o escoamento de gás faz-se em determinados locais o que influencia o seu comportamento. As reações homogéneas ocorrem segundo um modelo de única fase, já as reações catalíticas considera-se um modelo de duas fases.

Os modelos de duas fases consideram a coexistência de dois tipos de meios em contacto, sendo que a (fase de emulsão) contem uma maior concentração de partículas que a fase bolha.(Matos, 1995)

Os modelos de duas fases foram desenvolvidos por Toomey & Jonhstone (1952) e posteriormente aperfeiçoados por Davidson & Harrison (1963). Ainda Matos (1995) indicou que Horio e Wen classificam estes modelos em três categorias:

- Nos modelos mais simples assume-se que o excesso de gás acima da velocidade mínima de fluidização, atravessa o leito na forma de bolhas; a velocidade do gás na emulsão mantém-se constante garantindo condições de fluidização mínima;
- Nas condições anteriores, os parâmetros do leito mantêm-se constantes ao longo do leito e não se relacionam com o tamanho da bolha;
- A dos modelos que sendo uma extensão dos anteriores, admitem que os parâmetros do leito são relacionados com o tamanho da bolha, que é constante ao longo do leito;
- A dos modelos que admitem que os parâmetros dos modelos anteriores dependem da posição do leito.

A equação de balanço mássico típica apresenta cada uma das fases consideradas pelo modelo em estudo, sendo que geralmente é atribuído à fase de emulsão um

comportamento ideal de mistura perfeita (CSTR) e à fase bolha um comportamento ideal do tipo pistão (PFR).

O modelo teórico segue o modelo desenvolvido por Matos (1995) e descrito por Monteiro (2014) no estudo da gasificação do carvão com CO<sub>2</sub>, onde são considerados os parâmetros operacionais que respeitam a temperatura, pressão, gás (caudal, composição, viscosidade, etc.), massa e características específicas das partículas do enchimento (dimensões, densidades, composição, etc.) e ao tipo de reator (dimensões, modelo de mistura e natureza dos materiais que contactam a mistura reacional).

## 2.5 ESTUDO DO ESTADO DA ARTE

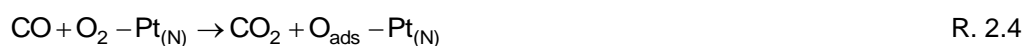
A importância das reações de oxidação do CO e do CH<sub>4</sub> no contexto da utilização de combustíveis para fins de obtenção de energia térmica, tem motivado seguramente muitos estudos quer em condições homogéneas, catalíticas ou heterogéneas.

Este trabalho foi muito focado nos aspetos experimentais, pelo que apenas refere alguns estudos, havendo seguramente muito conhecimento para analisar e sistematizar.

Matos (1995) faz uma abordagem sistemática a este tipo de reações, tentando desenvolver modelos de análise de suporte ao cálculo de constantes de velocidade baseadas em modelos de escoamento simples e propondo valores para a constante de velocidade baseados em ensaios experimentais realizados na mesma infraestrutura experimental.

Foi estudada a combustão catalítica do metano com baixa concentração e leitos de material de chumbo e alumínio. Este estudo estabeleceu um modelo matemático simples com base na teoria do fluxo de gás-sólido para efeitos da temperatura e velocidade da reação de combustão. Observou-se ainda que as maiores conversões de metano ocorrem na fase densa comparativamente com a fase homogénea freeboard (Yang et al., 2015).

(Abdel Aal, 2015) realizou um estudo da oxidação de CO com presença de catalisadores e concluiu que o método ER será mais viável para a esta reação comparativamente com o método LH, sendo que o primeiro método sugere uma menor energia de ativação e maior velocidade de reação. O estudo feito com um catalisador de platina (Pt) culminou com a reação (R.2.4)



Sendo os valores da variação da energia de Gibbs,  $\Delta G^0 = -33.67$ , e variação da entalpia  $\Delta H^0 = -40.61$  (kcal/mol).

### **3 SISTEMA EXPERIMENTAL**

Neste capítulo serão abordados os diferentes equipamentos que compõem a infraestrutura experimental, assim como materiais e reagentes envolvidos no estudo das reações de oxidação de CO e CH<sub>4</sub> na presença de oxigénio quer em condições homogéneas quer na presença de diferentes sólidos sob um modelo de contacto de leito fluidizado.

O dispositivo experimental foi desenvolvido por (Matos,1995) no âmbito do estudo cinético das reações do NO e outros gases usualmente presentes em sistemas de combustão em condições homogéneas e em condições heterogéneas na presença de materiais com eventual efeito catalítico e com carbonizados de diferente proveniência, num reator de leito fluidizado. Este dispositivo foi e posteriormente adaptado por (Albuquerque 2012, Pereira, 2012, Rodrigues 2013, Marques 2013 e Monteiro, 2014) para o estudo nas reações heterogéneas de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> com carbonizado e cinzas de biomassa.

#### **3.1 EQUIPAMENTO LABORATORIAL**

A infraestrutura experimental instalada no Departamento de Ambiente e Ordenamento originalmente desenvolvida por (Matos, 1995) foi alvo de modificações e ajustes, nomeadamente na substituição de componentes que apresentavam algum desgaste, resultante de anteriores operações. Esta instalação contempla os seguintes componentes:

- Reator de leito fluidizado de quartzo;
- Dispositivo de arrefecimento;
- Unidade de aquecimento por um forno elétrico;
- Sistema de extração de gases por aspiração com hotte;
- Unidade de alimentação que permite controlar, medir e monitorizar a mistura de reagentes a admitir ao reator;
- Sistema de amostragem com sonda arrefecida e análise gasosa (que permite monitorizar a composição gasosa antes e após a reação);
- Sistema de aquisição de dados e controlo automático.



Figura 3.1 – Componentes do sistema reacional (forno elétrico e garrafas para alimentação do gás; reator tubular de leito fluidizado; placa de injetores; placa de purga e placa de topo)

### 3.1.1 REATOR LABORATORIAL DE LEITO FLUIDIZADO

A câmara de reação do reator laboratorial consiste num tubo de quartzo com 40 cm de altura útil e 5 cm de diâmetro interno ( $A_r = 19E-4 \text{ m}^2$ ), assente numa placa de distribuição de gás e tapado por uma placa de purga e placa de topo (ver Figura 3.1), que permite aceder ao ambiente de reação através de sondas específicas (monitorização da composição gasosa, temperatura e pressão), carregar o reator com o material do enchimento e os sólidos reativos, e recolher o efluente gasoso para a unidade de exaustão. A placa de distribuição apresenta 12 injetores, com 0,5mm de diâmetro cada que direcionam o fluxo do gás de fluidização (i.e. a mistura gasosa reagente) no sentido



vertical, revelando-se adequada à operação do leito em regime borbulhante para caudais de gás da ordem de 2,5 L.min<sup>-1</sup> (PTN) (Matos, 1995).

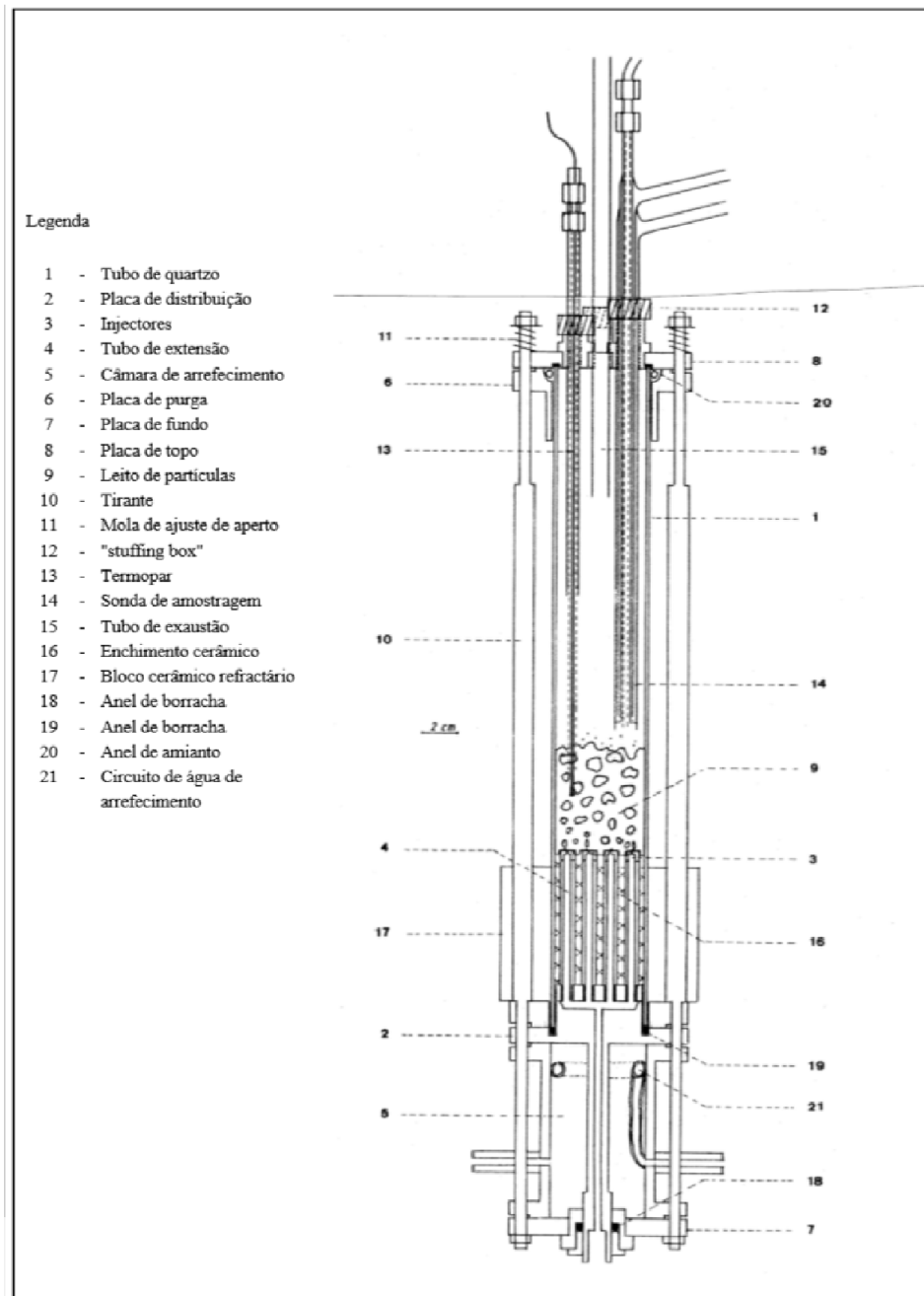


Figura 3.2 – Reator de leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos (1995))

A alimentação era feita pela placa de distribuição (2) de modo ascendente, sendo recolhida pelo tubo de exaustão (15).

### 3.1.2 DISPOSITIVO DE PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS

A operação do reator é sustentada por uma unidade pneumática de preparação de misturas gasosas e admissão ao reator. As misturas gasosas foram preparadas segundo uma concentração previamente estabelecida, recorrendo-se previamente ao programa (DILAR) de forma a determinar quais os caudais de cada um dos gases, assim como a composição percentual da mistura.

Os gases necessários à reação foram fornecidos por garrafas de gases comprimidos. Na reação de oxidação do monóxido de carbono, recorreu-se à mistura de um gás de arraste e diluição (azoto) e dos gases reativos (CO, AirK (79% N<sub>2</sub> e 21% O<sub>2</sub>)). Em outras situações casos onde era necessário elevado caudal de AirK,

Na reação de oxidação de CH<sub>4</sub>, os gases reativos provinham de garrafas de gases puros, nomeadamente o gás de diluição e arraste N<sub>2</sub> e os gases reativos CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> (rotâmetro FP1/8SS).

A concentração da mistura reagente nos diferentes reagentes era ajustada com válvulas de agulha aplicadas nos redutores de pressão das garrafas e com uma válvula automática instalada na UCC1 de ajuste da pressão de preparação da mistura entre a situação de by-pass e de reator de maneira a manter estável as condições de preparação da mistura de concentração pretendida. A monitorização dos diferentes caudais era efetuada em dois rotâmetros (rotâmetros ref. FP1/8SS, e FP1/4PP) e três caudalímetros (Honeywell (0-5 Lpm) e Omrom (0-1Lpm e 0-2Lpm), sendo registada estes últimos registados pelo sistema de monitorização e análise.

### 3.1.3 SISTEMA DE MONITORIZAÇÃO E ANÁLISE

O sistema de monitorização e análise compreende um conjunto de dispositivos pneumáticos agregados numa unidade de controlo de gás (UCG) que permite a seleção, a amostragem da mistura e a respetiva distribuição para o sistema de análise.

Os locais a amostrar são à entrada do reator (*bypass*) e à saída do reator (após reação da mistura à temperatura e com o tipo de sólidos selecionados). Também pertence ao sistema de monitorização os sensores de pressão e temperatura, caudalímetros mássicos e rotâmetros referidos anteriormente. Estes dispositivos foram sujeitos a calibração prévia.

O sistema de análise compreende um conjunto de analisadores automáticos de gás a seguir referidos.

#### 3.1.3.1 ANALISADOR DE CO<sub>2</sub>\_MIR

O analisador utilizado para a medição de CO<sub>2</sub> de modelo MIR\_9000 de filtro rotativo, com gama de concentração 0-25%. O valor medido era também disponibilizado ao sistema de aquisição de dados através de uma saída analógica 0-10VDC. A calibração era efetuada regularmente antes de cada ensaio.



Figura 3.3 – Analisador de CO<sub>2</sub>

#### 3.1.3.2 ANALISADOR DE CO

O analisador utilizado para a leitura de CO foi um analisador automático SIGNAL, modelo 2000 Luft de duplo feixe, por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR), que funciona numa gama de leitura de concentração de 0-10%. O valor medido era também disponibilizado ao sistema de aquisição de dados através de uma saída analógica 0-10VDC. No âmbito da operação e do procedimento de medida é importante a existência de um caudal de purga de azoto. A calibração era efetuada regularmente antes de cada ensaio.



Figura 3.4 – Analisador de CO

### 3.1.3.3 ANALISADOR DE O<sub>2</sub>

O analisador de O<sub>2</sub> utilizado, para a segunda parte dos ensaios, consiste num analisador da marca COSMA, modelo BERYL com duas gamas de leitura, uma de 0-10% e outra de 0-25%, a utilizada foi a de 0-25%. O valor medido era também disponibilizado ao sistema de aquisição de dados através de uma saída analógica 0-10VDC. A calibração era efetuada regularmente antes de cada ensaio.



Figura 3.5 – Analisador de O<sub>2</sub>

### 3.1.3.4 MEDIDA DE CAUDAIS

A medida dos caudais é essencial ao estudo da velocidade de reação pois está diretamente relacionada com o débito de reagentes ao reator. O tipo de dispositivos usados encontra-se ilustrado na Figura 3.6 – Caudalímetro mássico. Trata-se de um sensor de caudal mássico de gás com saída analógica. A calibração destes sensores

depende do gás de calibração mas é possível fazer a sua aplicação a qualquer mistura desde que se conheça o fator de resposta.



Figura 3.6 – Caudalímetro mássico

Os caudalímetros Ohmron apresentavam uma resposta não linear e o caudalímetro Honeywell apresentava resposta linear.

#### 3.1.4 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLO AUTOMÁTICO

A operação de todas as unidades, bem como a recolha dos dados das várias amostragens é realizada através de um dispositivo que compreende um conjunto de placas eletrónicas com funções de comando digital e leitura analógica e multiplexagem para atender aos múltiplos dispositivos a controlar, articuladas com uma placa de aquisição e controlo de dados analógico-digital, instalada num computador a partir do qual eram executadas as tarefas necessárias à realização de cada ensaio, incluindo, leitura de sensores, cálculo (de temperaturas, concentrações e caudais tendo em conta as calibrações) e registo de dados de operação. As tarefas a executar eram realizadas por um conjunto de quatro programas em Quick Basic desenvolvidos por (Matos, 1995) e executados numa ordem sequencial que permitiam controlar as diferentes fases de cada ensaio, tendo em vista varrer um conjunto de temperaturas de reação previamente estabelecidas, bem como a transição entre diferentes temperaturas de ensaio. Os programas seguem-se na sua ordem:

- I. INICIO.BAS: programa de inicialização do ensaio e onde se definem as variáveis relativas ao nome do ensaio e operador, reagentes, equipamento, características do leito, amostragem; após a conclusão da tarefa anterior o controlo do sistema é transferido para o programa SELECT.BAS;

- II. SELECT.BAS - este programa estabelece o valor da variável de controlo principal (temperatura), tendo por base um programa de temperaturas estabelecido, transferindo posteriormente para o programa CONTRA.BAS;
- III. CONTRA.BAS - programa que faz a gestão do sistema reacional enquanto este se encontra em estado de transição (arranque, transição entre temperaturas), isto é, faz a amostragem dos locais de monitorização e apresentação numérica dos resultados no monitor; quando verifica a presença do estado estacionário transfere o controlo para o programa AMOSTR.BAS;
- IV. AMOSTR.BAS - programa de monitorização, controlo e aquisição de dados da amostragem, com visualização e armazenamento dos mesmos. Uma vez concluído o varrimento de uma temperatura, o controlo do processo é devolvido ao programa SELECT.BAS;

Os dados são lidos e registados em tempo real no ficheiro (dados.dat) com informação referente ao ensaio (temperatura, pressão, caudais mássicos e volumétricos, concentração dos reagentes e produtos à exceção do CH<sub>4</sub>, visto não haver um analisador destinado à análise deste gás). Cada ensaio decorrente da temperatura, tem a duração de 2 minutos, incluía a caracterização da mistura na situação de by-pass e em seguida a caracterização da mistura na situação de reator, com uma frequência de aquisição de dados de 2 segundos, de perfazendo um total de 60 conjuntos de medidas cada. Cada ensaio exigia no total cerca de 3 horas, sendo que para além do tempo útil de aquisição de dados era necessário que o reator aquecesse até á temperatura máxima inicial e diminuísse gradualmente entre patamares de temperatura.

Uma aplicação adicional denominada ARLCAL.BAS permite a execução de funções de operação diversificadas tais como a leitura de caudais, temperaturas, calibrações, etc.

## **3.2 PREPARAÇÃO, CALIBRAÇÃO E MEDIÇÃO**

Neste subcapítulo serão descritos os procedimentos de preparação iniciais que respeitam a articulação das várias unidades do sistema, calibração, assim como a configuração do *software* de aquisição de dados.

### **3.2.1 PREPARAÇÃO E ARTICULAÇÃO DAS VÁRIAS UNIDADES**

A preparação e articulação do sistema reacional incluía a montagem do reator, bem como a verificação do equipamento auxiliar de controlo e preparação de misturas gasosas,

instalação de termopares, sondas de amostragem e ligações pneumáticas do reator bem como do circuito de água de arrefecimento. As articulações elétricas das saídas analógicas dos analisadores e sensores ao sistema automático de aquisição de dados bem como do comando automático e da alimentação elétrica ao forno e às unidades pneumáticas (UCC1 e UCD's) já se encontravam previamente estabelecidas, sendo apenas necessário aos ensaios a sua ligação (ON) quer no quadro elétrico quer nas próprias unidades.

Relativamente ao reator, foi necessária a instalação de uma purga na placa superior, substituição de vedantes e do tubo de quartzo e verificação do sistema de circulação de água para arrefecimento do reator e da sonda, bem como a instalação de materiais termicamente isolantes.

### 3.2.2 CALIBRAÇÃO E MEDIÇÃO

Para garantir a qualidade dos resultados é necessário a calibração dos vários equipamentos de medida tais como os caudalímetros, e os analisadores de gás, etc.

Os analisadores automáticos foram calibrados antes e após cada ensaio, com o auxílio de garrafas com misturas gasosas de concentração conhecida, admitindo que a resposta é linear no âmbito da gama de medida, para os diferentes analisadores.

Tabela 3.1- Parâmetros de calibração dos caudalímetros mássicos.

Gás de calibração	$a_0$ [g/min]	$a_1$ [g/min.volt]	$a_2$ [g/min.volt]	$r^2$
CO	-.983E-01	.584E-01	.381E-01	0,999
CH <sub>4</sub>	-.689E-01	.446E-01	.226E-01	0,999
N <sub>2</sub>	-.140E-01	-.703E-01	.106E+00	0,999

#### 3.2.2.1 MEDIÇÃO DA TEMPERATURA

A medição de temperatura com termopares deriva da relação entre a temperatura de junção fria e a força eletromotriz gerada pelo termopar de medida, esta relação está tabelada para cada tipo de termopar, não tendo sido verificados erros no registo apresentado pelo sistema de aquisição. Contudo o posicionamento dos termopares é importante no que respeita ao controlo do processo: um dos termopares estava

mergulhado no leito assegurando a medida da temperatura do meio de reação, outro estava posicionado externamente ao reator mas no interior do forno e em paralelo com o termopar que assegura o controlo da temperatura do forno através do controlador Shimaden SR25, e o termopar que monitoriza as condições de preparação da mistura gasosa localizado na UCC1.

### 3.2.2.2 MEDIDA DOS CAUDAIS DE GÁS

Os caudalímetros usados neste processo determinam o caudal mássico que os atravessa, sendo um instrumento de medição e monitorização contínua. Os caudais gasosos que alimentam a reação são variáveis que exigem rigor de medição, tendo em vista o conhecimento mais preciso da composição gasosa. O caudal de gás alimentado ao reator fixa-se entre 2 e 3 Lpm às condições ambientais de 20°C e 1.2 bar). Nestas condições encontra-se garantida a velocidade que proporciona a fluidização das partículas do leito nas condições de ensaio entre 600 a 950°C.

O sistema incluía três caudalímetros mássicos (OMROM D6F 1 Lpm (PTN)) usado para medir CH<sub>4</sub> ou CO, outro (OMROM D6F 2Lpm) usado para a medida de O<sub>2</sub> ou ar reconstituído, e um terceiro (Honeywell, 5Lpm) usado para medir o caudal mássico total de mistura gasosa reativa. Assim o caudal mássico de gás de diluição (N<sub>2</sub>) poderia ser calculado por diferença entre o caudal total medido pelo terceiro caudalímetro e os caudais mássicos medidos pelo primeiro e segundo caudalímetro.

## 3.3 REAGENTES GASOSOS

### 3.3.1 MISTURAS GASOSAS CO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Na atividade experimental do estudo da reação CO/O<sub>2</sub>, a mistura gasosa envolve a preparação de uma mistura ternária. A preparação desta mistura foi efetuada com N<sub>2</sub> puro a partir de garrafa B50 (N<sub>2</sub>), com CO puro em garrafa B20 (CO) e uma mistura denominada de ar reconstituído em garrafa B20 (AirK) com uma composição aproximada de 21% de O<sub>2</sub> e 79% de N<sub>2</sub>.

O objetivo era preparar três misturas em diferentes condições estequiométricas. Para este efeito foram estudados os caudais mássicos a utilizar de forma a obter misturas com uma composição especificada. Para este efeito foi usado um programa de cálculo denominado



DILAR, para que o caudal de mistura total se apresentasse em cerca de 2 a 3 Gpm, adequado para obter as condições de fluidização pretendida. Os resultados vêm apresentados nas Tabela 3.22, Tabela 3.33 e Tabela 3.44, respeitando à condição estequiométrica, sobreestequiométrica e subestequiométrica respectivamente.

Tabela 3.2 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura estequiométrica (CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dada por 0.074/0.886/0.040

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
<b>CO:O<sub>2</sub> (2:1)</b>	
<b>CO</b>	<b>0.15</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1.50</b>
<b>AirK</b>	<b>0.40</b>

Tabela 3.3 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura sobreestequiométrica (CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dada por 0.069/0.866/0.064

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
<b>CO:O<sub>2</sub> (1,2:1)</b>	
<b>CO</b>	<b>0.20</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1.80</b>
<b>AirK</b>	<b>0.90</b>

Tabela 3.4 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura subestequiométrica (CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dada por 0.106/0.867/0.026

Gases	G <sub>m</sub> [g/m]
<b>CO:O<sub>2</sub> (4,5:1)</b>	
<b>CO</b>	<b>0.25</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1.80</b>
<b>AirK</b>	<b>0.30</b>

### 3.3.2 MISTURAS GASOSAS CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

No estudo da reação CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, a mistura foi preparada com N<sub>2</sub> puro em garrafa B50 (N<sub>2</sub>), com CH<sub>4</sub> puro em garrafa B20 (CH<sub>4</sub>). Inicialmente foi testada a mistura de AirK como fonte de O<sub>2</sub>, mas devido à estequiomometria que envolvia a reação do CH<sub>4</sub> (1:2) e às restrições de caudal impostas, concluiu-se não ser apropriado o uso desta mistura, tendo-se optado pelo uso de O<sub>2</sub> puro a partir de uma garrafa de gás.

Tal como nos ensaios com monóxido de carbono, o objetivo era preparar três misturas com diferentes condições de estequiometria cuja composição e caudais mássicos de preparação são apresentados nas Tabela 3.5, Tabela 3.6 e Tabela 3.7 respeitantes às misturas estequiométrica, sobreestequiométrica e subestequiométrica, respetivamente. As percentagens eram calculadas no programa DILAR sabendo que a preparação da mistura total tinha que se situar entre os (2<sup>a</sup> 3 gpm).

Tabela 3.5 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura estequiométrica (CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dada por 0.115/0.693/0.202

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
<b>CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> (1:2)</b>	
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>0.13</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1.50</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>0.50</b>

Tabela 3.6 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura sobreestequiométrica (CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dada por 0.119/0.613/0.268

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
<b>CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> (1:2,2)</b>	
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>0.20</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1.80</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>0.90</b>

Tabela 3.7 - Caudais mássicos dos gases para uma mistura subestequiométrica (CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dada por 0.105/0.723/0.175

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
<b>CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> (1:1,7)</b>	
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>0.15</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1.80</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>0.50</b>

### 3.4 LEITOS

Os leitos usados neste trabalho são os suportes à fluidização impondo um modelo de escoamento que afeta a transferência de calor e de massa e possivelmente a velocidade das reações. Foram ensaiados três leitos de diferente natureza mas granulometria

semelhante de 250-355  $\mu\text{m}$ , sendo adequada para uma boa fluidização para um caudal de cerca de 2 a 3Lpm (PTN) sem elutriação significativa.

#### 3.4.1 LEITO DE AREIA

O leito de sílica (areia) reutilizado foi preparado a partir de areia eólica constituída maioritariamente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Foram utilizados aproximadamente 150 g de leito em cada ensaio, correspondendo a cerca de 5 cm de altura do leito. A granulometria utilizada situa-se na gama de 250-355  $\mu\text{m}$ , admitindo-se com uma esfericidade ( $\phi_c$ ) de 0.86 e propriedades de acordo com a Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Caracterização do leito de areia

Tipo de enchimento	Massa volúmica, $\rho[\text{kg.m}^{-3}]$	Porosidade em mínima fluidização [ $X_c$ ]	Gama de diâmetro [ $\mu\text{m}$ ]	Diâmetro médio de Sauter, $d_{32}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Areia	2650	0.55	250-355	212

#### 3.4.2 LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

Este leito foi preparado em trabalhos anteriores a partir da trituração uma amostra de rocha do tipo gabro (cor escura, cristalina e visualmente homogénea).

O leito usado para o trabalho apresentava uma granulometria entre 355-500  $\mu\text{m}$  e uma massa de aproximadamente 150g. A altura do leito acima do distribuidor era de cerca de 5 cm. Não é conhecida a composição em Fe e Mg mas tendo em conta a origem do material (gabro) admite-se que possa ser de 17%, medidos como óxidos ( $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ )

#### 3.4.3 LEITO DE CINZAS

O leito de cinzas usadas é proveniente de um processo industrial de produção de energia térmica a partir da biomassa. Estas cinzas, que correspondem ao material volante à saída do sobreaquecedor (cinzas volantes), foram sujeitas a uma crivagem prévia com o propósito de selecionar as dimensões pretendidas. O leito usado para o trabalho continha uma granulometria entre 355-500  $\mu\text{m}$  e uma massa de aproximadamente 150g. A

composição elementar deste tipo de materiais mostrou que o cálcio é o elemento químico presente em maior concentração nas cinzas volantes, variando numa gama ente 15 a 35% massa (bs). As cinzas volantes estão enriquecidas em alguns elementos químicos maioritários, como o Na, Mg, P, S, Cl, K e Ca, quando comparadas com as cinzas de fundo (Teixeira, et al., 2015).

### **3.5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

A metodologia dos ensaios segue a mesma do trabalho realizado por Matos (1995). As condições de ensaio (temperatura, leito e composição gasosa), procurando condições de estado estacionário e condições isotérmicas.

Antecedendo os ensaios, era realizada uma manutenção cuidadosa do reator, incluindo a substituição de vedantes, a colocação de leito, a instalação das linhas de alimentação, amostragem e purga de gás, os termopares. A montagem de um sistema de purga na parte superior do reator para evitar a entrada de ar atmosférico.

Tendo em vista a realização dos ensaios e assegurar a estabilidade das medidas, o sistema de análise era deixado ligado desde o dia anterior aos ensaios, devidamente purgado. No próprio dia dos ensaios o sistema era sujeito a verificação da calibração e ajustado se necessário.

#### **3.5.1 OPERAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL**

O reator de quartzo era posicionado dentro do forno elétrico e isolado para manter a temperatura constante. A medida da temperatura era efetuada com termopares em três locais, dois dentro do forno entre a resistência de aquecimento do forno e o reator (destinados ao controlador de temperatura e ao sistema de aquisição de dados) e um termopar mergulhado no leito do reator, cerca de 1 cm abaixo do nível superior do leito.

O aquecimento do reator era efetuado na presença de um caudal de purga (ar da rede) a atravessar constantemente todo o sistema. O aquecimento do reator exige que se ligue desde início o sistema de arrefecimento, através de um caudal de água corrente que serve a sonda de amostragem de gases de saída efetuando o “quenching” dos gases de amostra e a placa inferior, que previne o aquecimento do reator e a degradação do sistema de vedação inferior do reator.

Antes de se proceder ao aquecimento do sistema, era introduzido no seu interior o leito em estudo com massa e granulometria conhecidos, através da *stuffing box* destinada à sonda de amostragem na placa superior do reator com o auxílio de um funil de vidro, e era ligado o sistema de arrefecimento. O aquecimento do reator era efetuado até à temperatura de referência de 930°C, passando um caudal de gás inerte (N<sub>2</sub> ou Ar). Durante o aquecimento do reator eram realizadas outras tarefas em paralelo, como a verificação da calibração dos analisadores, a preparação das misturas de reação, como já descrito na secção anterior.

Em relação aos ensaios propriamente em concreto, cada conjunto experimental diário consistia no varrimento de sete temperaturas de referência (930°C, 905°C, 880°C, 820°C, 780°C e 680°C e 580°C) e três concentrações em estudo para uma dada condição de leito (natureza). Este procedimento laboratorial foi seguido em ambas as reações de oxidação de CO e CH<sub>4</sub>.

O posicionamento da sonda de amostragem de gases do reator foi sempre o mesmo e independentemente da presença ou não das partículas que compõem o leito. Deve sublinhar-se que o caudal de mistura gasosa à entrada do reator era mantido idêntico para as diferentes temperaturas, a partir do ajuste inicial correspondendo a uma determinada condição de estequiometria a ensaiar.

Após realizados os ensaios em condições homogéneas (sem leito de partículas) quer para CO quer para CH<sub>4</sub>, o tubo de quartzo (parede do reator) foi substituído, visto que o anterior continha danos de operações antecedentes. Foram realizados ensaios semelhantes mas na presença dos diferentes leitos conforme referido e para as diferentes estequiometrias.

### 3.5.2 CONDIÇÕES DE ENSAIO LABORATORIAL

Na realização de cada ensaio eram introduzidas no programa INICIO (ver 3.2.4.I) as condições em que o ensaio ocorreria.

As misturas seguiam as três condições estequiométricas já descritas em 3.4.1 e 3.4.2 e eram alimentadas nas mesmas condições (granulometria dos leitos, temperatura). A mistura era preparada com recurso a rotâmetros (a jusante da mistura) e por válvulas agulha (a montante da mistura).

Foi observada uma diferença de pressão entre a situação de bypass e o reator, situação que foi corrigida através de uma válvula de perda de carga para ajuste da pressão que controlava e mantinha a pressão relativa de preparação da mistura em 0,2 bar.

Verificou-se que a operação com misturas contendo CO era estável aos diferentes níveis desde a preparação até à reação. Tal situação já não se observou no caso de CH<sub>4</sub>, em que ocorreram frequentes problemas de medida no sensor de caudal mássico de CH<sub>4</sub> e no reator observou-se um significativo aumento de temperatura do leito, incluindo provavelmente a ocorrência de reação antes da mistura entrar na zona de reação, o justificaria a degradação do dispositivo de vedação local apesar do arrefecimento a água a que se encontra sujeito, o que nunca se observou em outros casos. Esta situação está também relacionada com as elevadas concentrações de reagentes e com o poder calorífico do CH<sub>4</sub>, concluindo-se que o leito não terá tido as condições de dissipação de calor mais desejáveis,

### *3.5.3 CONDIÇÕES DE VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO*

A concepção e operação do sistema experimental foi desenvolvida para assegurar a aplicabilidade do modelo de análise dos resultados e as simplificações consideradas, nomeadamente:

- a condição de estado estacionário, a avaliar pela temperatura e concentração do efluente de saída, se mantinham constantes;
- as condições de transferência de calor do reator asseguram que a reação decorre isotermicamente permitindo manter as partículas do leito e mistura gasosa sensivelmente à mesma temperatura.

## **3.6 REGISTO DE DADOS**

### *3.6.1 REGISTO E AQUISIÇÃO DE DADOS EM FICHEIRO*

O sistema automático de aquisição de dados produz um ficheiro em ASCII, com uma designação do tipo SEDDMMDX.DAT, com um nome diferente para cada ensaio, isto é a identificação era feita consoante o ensaio realizado nomeando de (HODDMMDX.DAT ou HEDDMMDX.DAT) para reações homogéneas e catalíticas, respetivamente, em que DD refere o dia, MM o mês e DX o número do ensaio, caso tenham sido realizados vários no

mesmo dia. Depois de realizado o ensaio, verifica-se de um modo geral a validade do ensaio e copiam-se os dados para uma unidade de armazenamento disquete, sendo necessário um leitor de disquetes com entrada USB para poder aceder aos ficheiros resultantes dos programas de aquisição e controlo de dados que operam o sistema reacional, de modo a serem tratados com um conjunto de programas desenvolvidos em Quick Basic ou Fortran para ambiente DOS desenvolvido por Matos (1995).

O ficheiro de dados em bruto, proveniente do sistema de aquisição de dados, contém um cabeçalho com as condições gerais do ensaio (operador, leito, gás, etc.), seguido de um conjunto de registos para cada temperatura, caracterizando a composição e o caudal da mistura gasosa reagente antes (bypass) e após a reação (reator).

### *3.6.2 TRATAMENTO E FILTRAGEM DE DADOS EM BRUTO*

Devido ao grande número de dados registados para os vários patamares de temperatura pelo sistema de aquisição automática, foi realizado a filtragem e o tratamento, por forma a obter, para cada temperatura em cada ensaio, o conjunto de valores respeitantes aos diferentes dispositivos de medida, calculados como a média dos últimos 15 registos (obtidos com uma periodicidade de 2 segundos): temperatura do reator, caudal, concentrações, pressões, etc. Para este efeito, o ficheiro de dados em bruto SEDDMMDX.DAT é tratado por um conjunto de programas apresentado na de verificação de erros, visualização gráfica, cálculo de valores médios e formatação tendo em vista o processamento posterior.

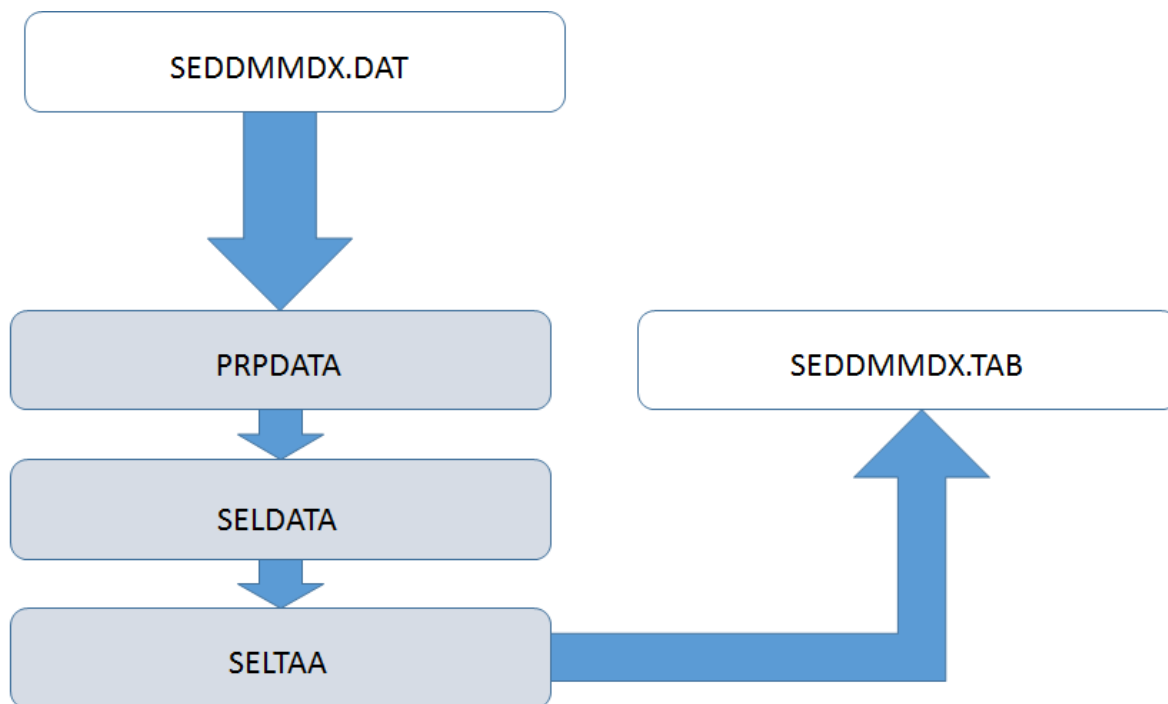


Figura 3.7 – Processamento do tratamento e filtragem de dados

### 3.7 TRATAMENTO DE DADOS RELATIVOS À OXIDAÇÃO DE CO E CH<sub>4</sub>

Tendo em conta os dados filtrados em conformidade com o descrito na secção anterior, procedeu-se em seguida a uma análise mais detalhada dos resultados, nomeadamente: cálculo de concentrações, verificação do balanço mássico, cálculo de conversão e, representação gráfica, etc.) numa ordem definida e representada conforme Matos (1995) baseado em aplicações próprias e em aplicações Excel. O cálculo da velocidade de reação química, embora enquadrado neste trabalho, acabou por não ser efetuado neste texto por razões de oportunidade.



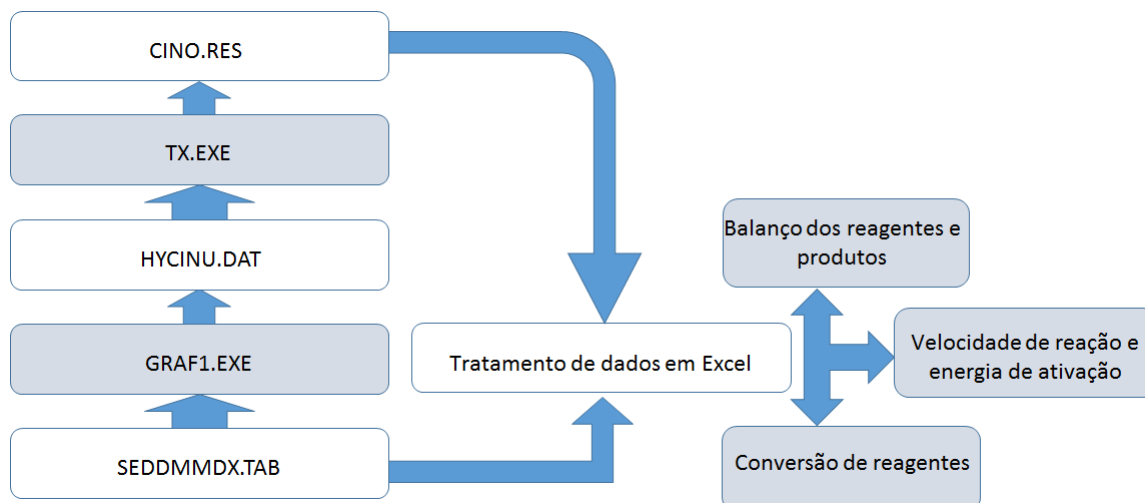


Figura 3.8 - Esquema da sequência de programas para o cálculo das variáveis em estudo

Após a realização de cada ensaio, o ficheiro SEDDMMDX.DAT (Anexo B1) é analisado, sendo que, primeiramente é corrido no programa PRPDATA que efetua a verificação de erros (Anexo B2), posteriormente no programa SELDATA (Anexo B3) que permite a visualização gráfica e SELTAA (Anexo B4) que cria um ficheiro SEDDMMDX.TAB que contém a média dos 25% dos dados (estado estacionário) e apresenta para cada temperatura um valor de cada variável em estudo em situação *bypass* e em reator (Anexo B5).

O estudo e tratamento dos resultados tiveram por base os valores médios das medidas efetuadas admitindo condições de estado estacionário: temperatura, caudais de gases e concentrações, determinados entre a entrada e a saída do reator.

A avaliação da consistência da informação ocorreu quer a partir dos caudais mássicos para determinar a composição de entrada e a sua verificação com o sistema de analisadores disponível, mas também em termos de balanço mássico tendo em conta a composição de entrada e de saída e a distribuição dos elementos CHO pelas diferentes espécies medidas ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ).

Este procedimento é relativamente simples no caso das reacções do  $\text{CO}$  e mas difícil de realizar no caso da reacção com  $\text{CH}_4$  devido à inexistência de dados analíticos referentes à presença de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  da composição de saída. Neste último caso, optou-se pelo balanço mássico de  $\text{O}_2$ , sendo que os restantes produtos da reacção como o  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  eram monitorizados e adquiridos.

### 3.7.1 REAÇÃO CO/O<sub>2</sub>

A reação base de oxidação do CO pelo O<sub>2</sub>, dada pela R. 2.1, ocorre com diminuição do número total de moles. Nestas circunstâncias a conversão do CO foi calculada tendo em conta os caudais molares de entrada (in) e de saída (out) do reator de CO, através de

$$X_{CO} = \frac{G_{CO\_in} - G_{CO\_out}}{G_{CO\_in}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

A determinação do caudal molar de CO à entrada não foi realizada com base no caudal mássico de CO medido diretamente pelo caudalímetro de CO, pois por razões metodológicas deste trabalho, a referida determinação foi realizada indiretamente partir da medida da concentração de CO observada na mistura de entrada (bypass), ou seja, o caudal molar de CO à entrada foi calculado com base no caudal mássico de mistura (caudalímetro Honeywell) e a respetiva composição molar medida pelo analisador de CO, registados pelo sistema de aquisição de dados, ou seja

$$G_{CO\_in} = \frac{G_{m\_in}}{M_{G\_in}} y_{CO\_in} \quad \text{Eq. 3.2}$$

e em que a massa molar da mistura à entrada do reator composta por CO, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> é dada por

$$M_{G\_in} = y_{CO\_in} M_{CO} + y_{O_2\_in} M_{O_2} + (1 - y_{CO\_in} - y_{O_2\_in}) M_{N_2} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Por outro lado, o caudal molar de CO à saída do reator foi calculado com base na composição molar da mistura à saída, vindo dado por

$$G_{CO\_out} = \frac{G_{m\_out}}{M_{G\_out}} y_{CO\_out} \quad \text{Eq. 3.4}$$

e em que a massa molar da mistura à saída do reator, sendo composta por CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, é dada por

$$M_{G\_out} = y_{CO_2\_out} M_{CO_2} + y_{CO\_out} M_{CO} + y_{O_2\_out} M_{O_2} + (1 - y_{CO_2\_out} - y_{CO\_out} - y_{O_2\_out}) M_{N_2} \quad \text{Eq. 3.5}$$

O caudal mássico de saída de efluente ( $G_{m\_out}$ ) determina-se com base na continuidade do caudal de azoto dada por

$$G_{N_2\_in} = G_{N_2\_out} \quad \text{Eq. 3.6}$$

sendo

$$G_{N_2\_in} = \frac{G_{mN_2\_in}}{M_{N_2}} + \frac{G_{mArK\_in}}{M_{ArK}} y_{N_2\_ArK} \quad \text{Eq. 3.7}$$

com

$$G_{mArK\_in} = G_{m\_in} - G_{mCO\_in} - G_{mN_2\_in} \quad \text{Eq. 3.8}$$

Ou seja

$$G_{N_2\_out} = \frac{G_{m\_out}}{M_{G\_out}} (1 - y_{CO_2\_out} - y_{CO\_out} - y_{O_2\_out}) \quad \text{Eq. 3.9}$$

visto que foi usado ar reconstituído (AirK) como fonte de O<sub>2</sub>, contendo O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dado por uma fração molar 0.21/0.79.

### 3.7.2 REAÇÃO CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>

A reação base de oxidação completa do CH<sub>4</sub> pelo O<sub>2</sub> é dada pela R. 2.2, e, ao contrário do CO, ocorre com aumento do número total de moles.

Como já foi referido anteriormente, o tratamento dos dados das reações com metano onde foi utilizado oxigénio puro teve como base a conversão do O<sub>2</sub>. Esta base de cálculo deve-se pelo facto da inexistência condições laboratoriais para a monitorização e aquisição de dados dos gases CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O.

Os produtos da reação incluem o dióxido de carbono, o monóxido de carbono e o vapor de água. Ao contrário dos primeiros (CO<sub>2</sub> e CO) que são medidos diretamente com analisadores específicos, a determinação de H<sub>2</sub>O pode ser estimada pelo balanço mássico de oxigénio da alimentação tendo em conta o consumo de O<sub>2</sub> entre a entrada e a saída e admitindo que não há formação significativa de óxidos de azoto.

Embora na ausência de instrumentação específica de análise de CH<sub>4</sub>, é possível estimar a concentração de CH<sub>4</sub> na mistura de alimentação a partir da medida do caudal mássico de CH<sub>4</sub> e dos caudais de O<sub>2</sub> e do gás de diluição/arraste (N<sub>2</sub>), tendo sido usada como ferramenta de trabalho a aplicação DILAR, já referido. A concentração de CH<sub>4</sub> à saída do

reator pode também ser estimada a partir do balanço ao carbono, tendo em conta a concentração de CO e CO<sub>2</sub>. No efluente de saída. Por outro lado, por continuidade, o caudal mássico de alimentação é idêntico ao caudal mássico do efluente gasoso à saída do reator, dado que não foi observada a formação de fuligem e ainda que, admitindo que não formação significativa de NO, pode concluir-se que o caudal mássico de azoto é constante,

Assim, nas condições experimentais disponíveis, o caudal de gás de diluição (N<sub>2</sub>) determina-se a partir dos caudais medidos em caudalímetros, ou seja

$$G_{mN_2\_in} = G_{m\_in} - G_{mCH_4\_in} - G_{mO_2\_in} \quad \text{Eq. 3.10}$$

E por balanço ao azoto vem

$$G_{mN_2\_out} = G_{mN_2\_in} \quad \text{Eq. 3.11}$$

Por continuidade

$$G_{m\_out} = G_{m\_in} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Ou seja

$$G_{out} = \frac{G_{m\_out}}{M_{G\_out}} \quad \text{Eq. 3.13}$$

Com a massa molar da mistura de saída dada por

$$M_{G\_out} = \sum y_{i\_out} M_{G\_i} \quad \text{Eq. 3.14}$$

Em função da composição molar de saída, desconhecida em termos de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O, mas dados por

$$G_{CH_4\_out} = G_{out} y_{CH_4\_out} \quad \text{Eq. 3.15}$$

$$G_{H_2O\_out} = G_{out} y_{H_2O\_out} \quad \text{Eq. 3.16}$$

Tendo em conta a análise do efluente de saída do reator em termos de fração molar de CO<sub>2</sub>, CO e O<sub>2</sub>, em base molar, o balanço ao azoto é dado por

$$\frac{G_{mN_2\_out}}{M_{G\_N2}} = G_{out} (1 - y_{CO2\_out} - y_{CO\_out} - y_{O2\_out}) - G_{CH_4\_out} - G_{H_2O\_out}$$

Eq. 3.17

O balanço ao carbono é dado por

$$\frac{G_{mCH_4\_in}}{M_{G\_CH4}} = G_{out} (y_{CO2\_out} + y_{CO\_out}) + G_{CH_4\_out}$$

Eq. 3.18

O balanço ao hidrogénio por

$$4 \frac{G_{mCH_4\_in}}{M_{G\_CH4}} = 2G_{H_2O\_out} + 4G_{CH_4\_out}$$

Eq. 3.19

E o balanço ao oxigénio por

$$\frac{G_{mO_2\_in}}{M_{G\_O2}} = G_{out} (y_{CO2\_out} + 2y_{CO\_out} + y_{O2\_out}) + 2G_{H_2O\_out}$$

Eq. 3.20

Tendo em conta a informação disponível, antecipa-se redundância na resolução do balanço mássico dado que há mais equações que variáveis. Nestas circunstâncias, em rigor, a resolução do balanço mássico deve recorrer a um procedimento designado de reconciliação de dados. Este procedimento tem em conta as incertezas de cada uma das medidas conhecidas e funciona como um processo de otimização.

Sob o ponto de vista prático e dado as condições de redundância, optou-se por abordar os resultados obtidos para esta reação através de um procedimento mais simplificado e assente na conversão de  $O_2$  dada pela expressão:

$$X_{O_2} = \frac{G_{O_2\_in} - G_{O_2\_out}}{G_{O_2\_in}}$$

Eq. 3.21

em que os caudais molares de oxigénio são dados pelas expressões:

$$G_{O_2\_in} = \frac{G_{m\_in}}{M_{G\_O2}} y_{O2\_in}$$

Eq. 3.22

$$G_{O_2-out} = \frac{G_{m-out}}{M_{G-out}} y_{O_2-out} \quad \text{Eq. 3.23}$$

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 INTRODUÇÃO**

No início da atividade experimental foram realizados oito ensaios de controlo sem qualquer tipo de leito (quatro oxidações de CO e quatro de CH<sub>4</sub>), correspondendo às estequiometrias (sobrestequiométrica, subestequiométrica e estequiométrica). Houve ainda a realização de dois ensaios sobrestequiométricos, com o propósito de ganhar experiência com a operação da instalação e procedimentos no estudo das reações de oxidação do CO e CH<sub>4</sub>.

É de referir, relativamente aos ensaios com CH<sub>4</sub>, que estes foram realizados primeiramente de forma idêntica ao CO com mistura de ar reconstituído (AirK) e devido à estequiometria 2:1 de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, respetivamente, foi necessário adotar uma metodologia com a introdução de O<sub>2</sub> puro. Este processo resolveu um problema no que diz respeito ao excesso de ar reconstituído introduzido, visto que a mistura atingia o limite de caudal da instalação.

Nos ensaios de controlo o reator encontrava-se vazio e as misturas de CO ou CH<sub>4</sub> com N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> foram preparadas de acordo com as estequiometrias estipuladas, varrendo as temperaturas de 930 a 580 (°C) por patamares. Embora os caudais mássicos indicados pelos sensores permitissem estimar a composição das misturas reativas, em geral apenas foram usadas para determinar o caudal mássico da mistura, sendo a composição medida com analisadores com a exceção do CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O cuja abundância foi estimada de acordo com a informação dos caudalímetros.

As diferentes condições de ensaio, nomeadamente de caudais e concentrações dos diferentes reagentes, estão resumidas no Anexo A.

### **4.2 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CO**

As figuras seguintes ilustram o comportamento dos gases reativos e dos produtos para as várias condições estequiométricas na ausência e presença dos vários leitos.

As estequiometrias das reações foram identificadas pela razão molar entre o CO e O<sub>2</sub> referidas à preparação das misturas.

## 4.2.1 REAÇÕES HOMOGÊNEAS

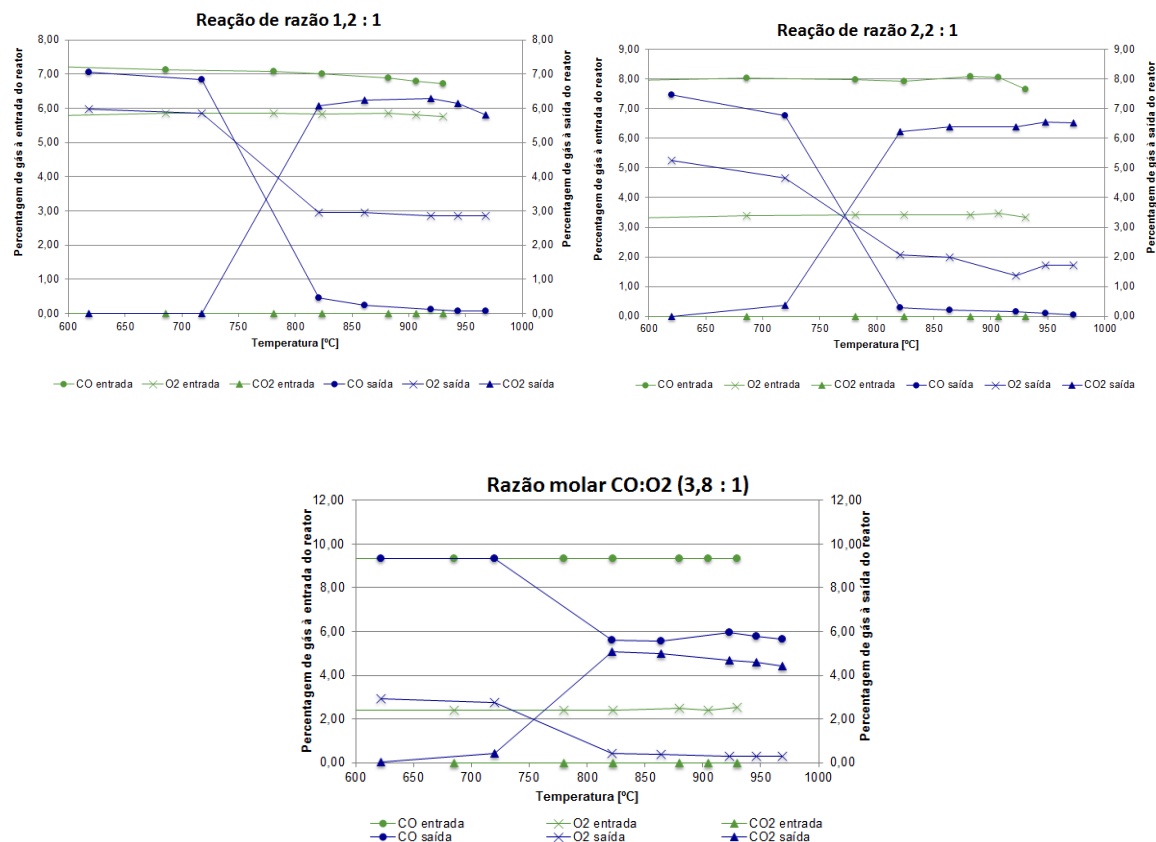


Figura 4.1 - Composição da mistura gasosa de entrada e saída para os ensaios com CO+O<sub>2</sub> em condições homogêneas a diferentes temperaturas

A Figura 4.1 apresenta a composição gasosa imposta à entrada do reator e à saída do mesmo. Com base na estequiometria da reação homogênea do CO pode-se observar para as condições sobreestequiométricas (razão 1,2:1) e estequiométrica (razão 2,2:1) à saída do reator a percentagem de CO é nula a temperaturas elevadas (acima de 830°C), uma vez que, este está a ser consumido, e consequentemente o valor de CO<sub>2</sub> apresentado é aproximadamente igual ao de CO à entrada do reator. À temperatura de aproximadamente 700°C verifica-se o aumento de CO, à saída. A esta temperatura já não existe conversão de CO, no entanto no patamar de 680°C (valor em by-pass), devido à reação ser exotérmica a temperatura no reator é de aproximadamente 720°C onde a concentração de CO à saída era um pouco mais baixa comparativamente aos valores de entrada.



Observando a reação subestequiométrica (razão 3,8:1) onde existe déficit de  $O_2$  comparativamente à estequiometria da reação é notória a baixa conversão de CO em  $CO_2$ , mantendo o mesmo padrão de comportamento em relação à temperatura dos ensaios sobreestequiométricos.

Em suma, a conversão do CO é total para as temperaturas acima dos  $830^\circ C$ , sendo que a quantidade de CO é inversamente proporcional à de  $CO_2$ ,

A reação com déficit de oxigénio traduz valores de  $CO_2$  que acompanham as concentrações do reagente limitante ( $O_2$ ). De um modo natural observa a razão de  $O_2/CO_2$  de 1:2, respetivamente.

#### 4.2.2 REAÇÕES NA PRESENÇA DE LEITO DE AREIA

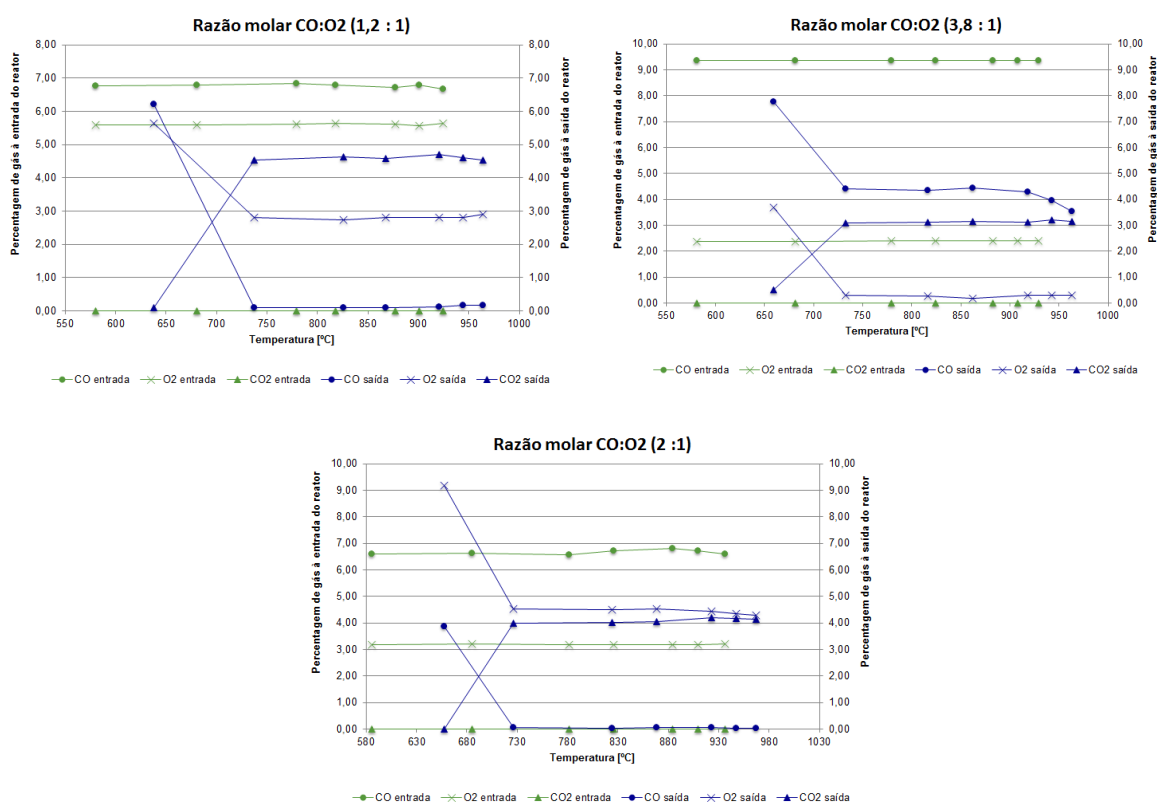


Figura 4.2 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios de CO com leito de areia

Nos ensaios com leito de areia, a reação pode ocorrer em fase homogénea e em fase heterogénea catalítica, esta última derivada da presença das partículas. Os resultados obtidos mostram que, apesar da diminuição do tempo de residência dos gases no reator,

em virtude do enchimento, pode concluir-se que o leito de areia tem um efeito catalisador, visto que a temperatura à qual já não se observa conversão é mais baixa que no caso homogêneo. Por outro lado na reação estequiométrica (2:1) observa-se uma concentração elevada de O<sub>2</sub>, comparado com a estequiometria (oxigénio necessário para oxidar CO). Tal facto poderia ser explicado pela análise às reações que ocorrem na superfície das partículas do leito, apontando para um efeito catalítico (positivo) do leito de areia.

No geral dos ensaios com leito de areia é notório que à temperatura de 650°C onde já não ocorre reação, a concentração de CO de saída é mais baixa que a de entrada. Tal facto pode ser explicado pelo efeito catalítico.

#### 4.2.3 REAÇÕES NA PRESENÇA DE LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

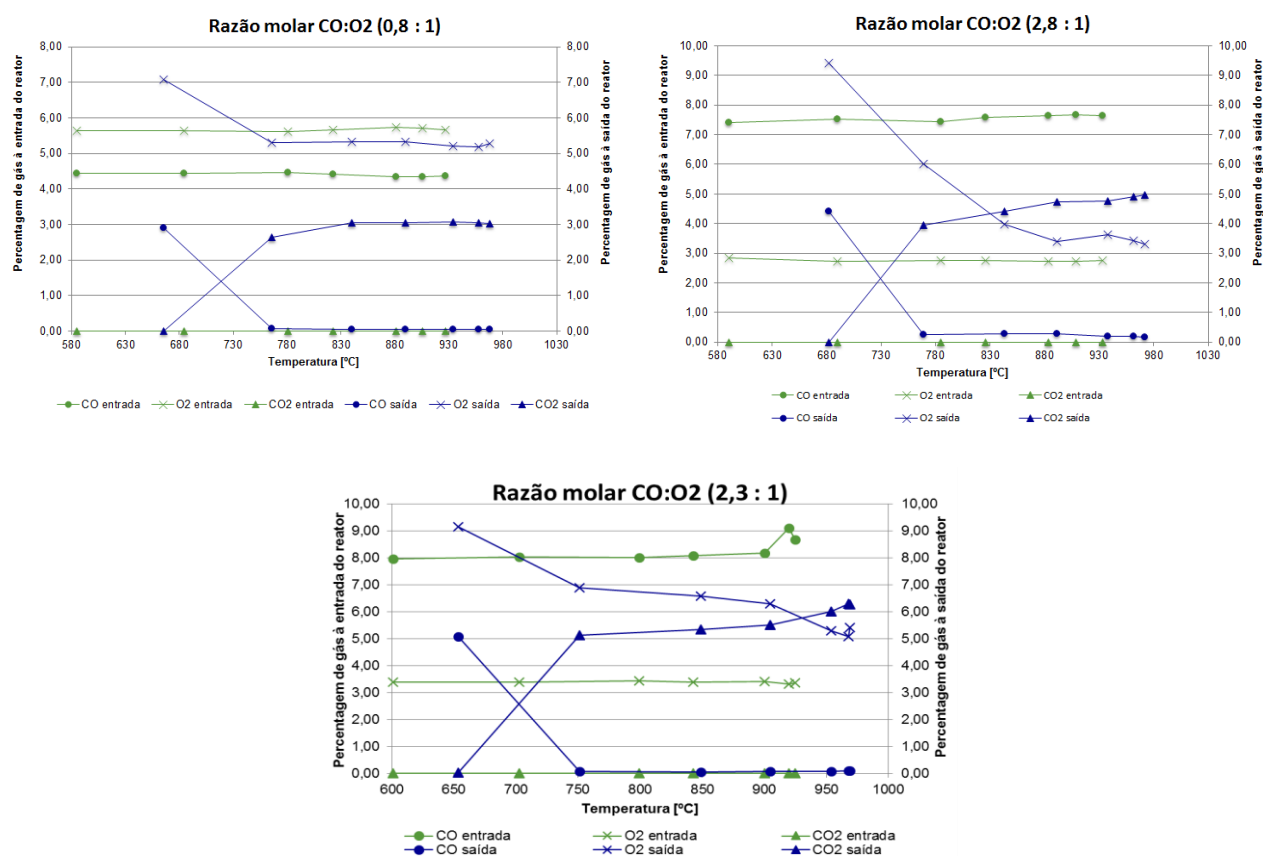


Figura 4.3 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios de CO com leito de material ferromagnético

Nos ensaios com material ferromagnésiano foi observado que, apesar de ocorrer conversão do CO até à temperatura de 780°C, a concentração de O<sub>2</sub> à saída é aproximadamente igual à de entrada, sendo que não há um consumo visível de O<sub>2</sub>) que justifique a formação de CO<sub>2</sub> que se observa (Figura 4.3).

Tendo em conta que não foram realizadas réplicas para os ensaios para as várias estequiometrias, pode assumir-se que o comportamento da reação com este leito seguiu os mesmos contornos nas várias estequiometrias, sendo que foram realizadas três réplicas para os ensaios com este leito.

O efeito da reação exotérmica sobre o leito de material ferromagnésiano é notório na temperatura observada a altas temperaturas há um incremento desta até 970°C, sendo que a segunda temperatura de amostragem é praticamente idêntica à inicial.

## 4.2.4 REAÇÕES NA PRESENÇA DE LEITO DE CINZAS

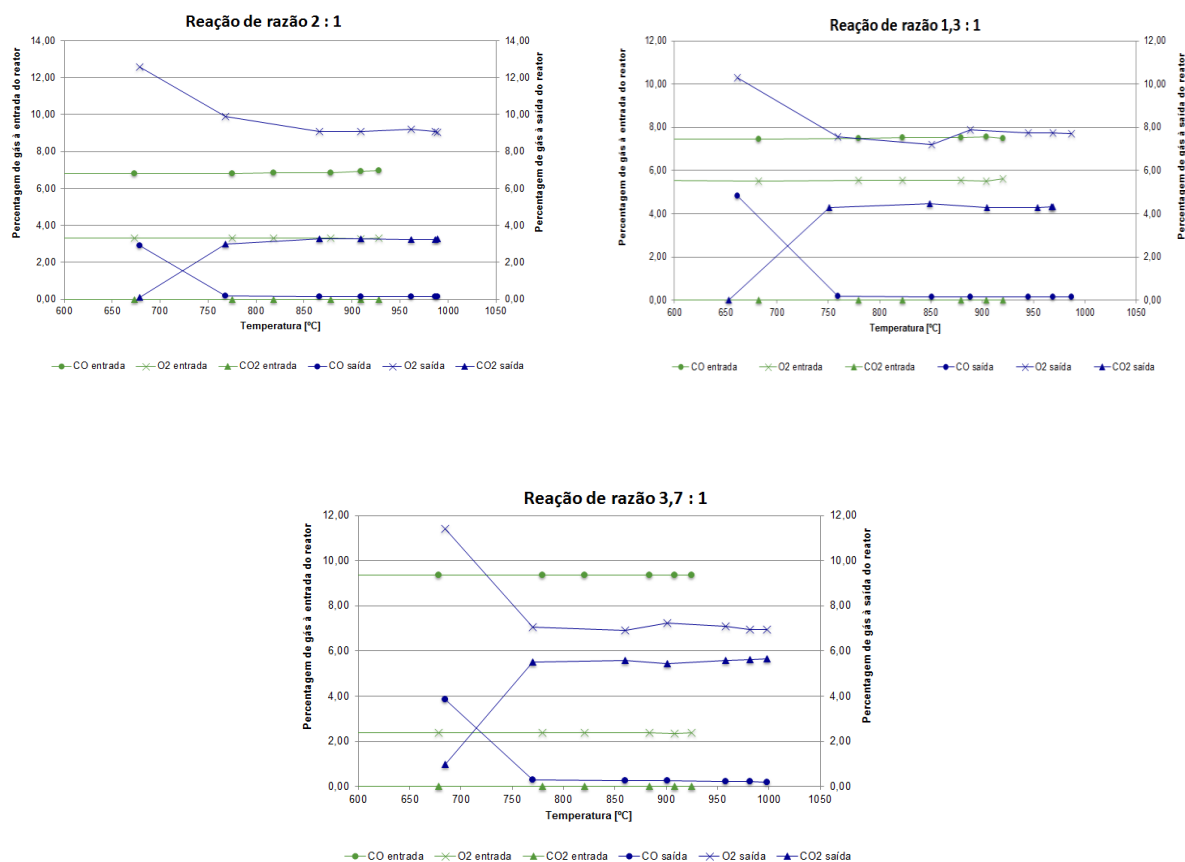


Figura 4.4 - Composição da mistura gasosa para os ensaios de oxidação de CO na presença do leito de cinzas

Os ensaios com leito de cinzas apresentam um comportamento do oxigénio idêntico aos ensaios com o material ferromagnesiano: o CO é consumido na totalidade às temperaturas mais elevadas até à temperatura de aproximadamente 780°C, mas também se observa que a concentração de O<sub>2</sub> aumenta à saída em comparação com a concentração de entrada.

As cinzas apresentam maior efeito na temperatura de reação comparado com os leitos anteriores, sendo que a temperatura dentro do reator atinge os 1000°C.

#### 4.2.5 ANÁLISE COMPARADA DA CONVERSÃO DE CO

As figuras seguintes ilustram a conversão de CO sobrepondo as diferentes condições estequiométricas, para as reações homogêneas e na presença de diferentes sólidos.

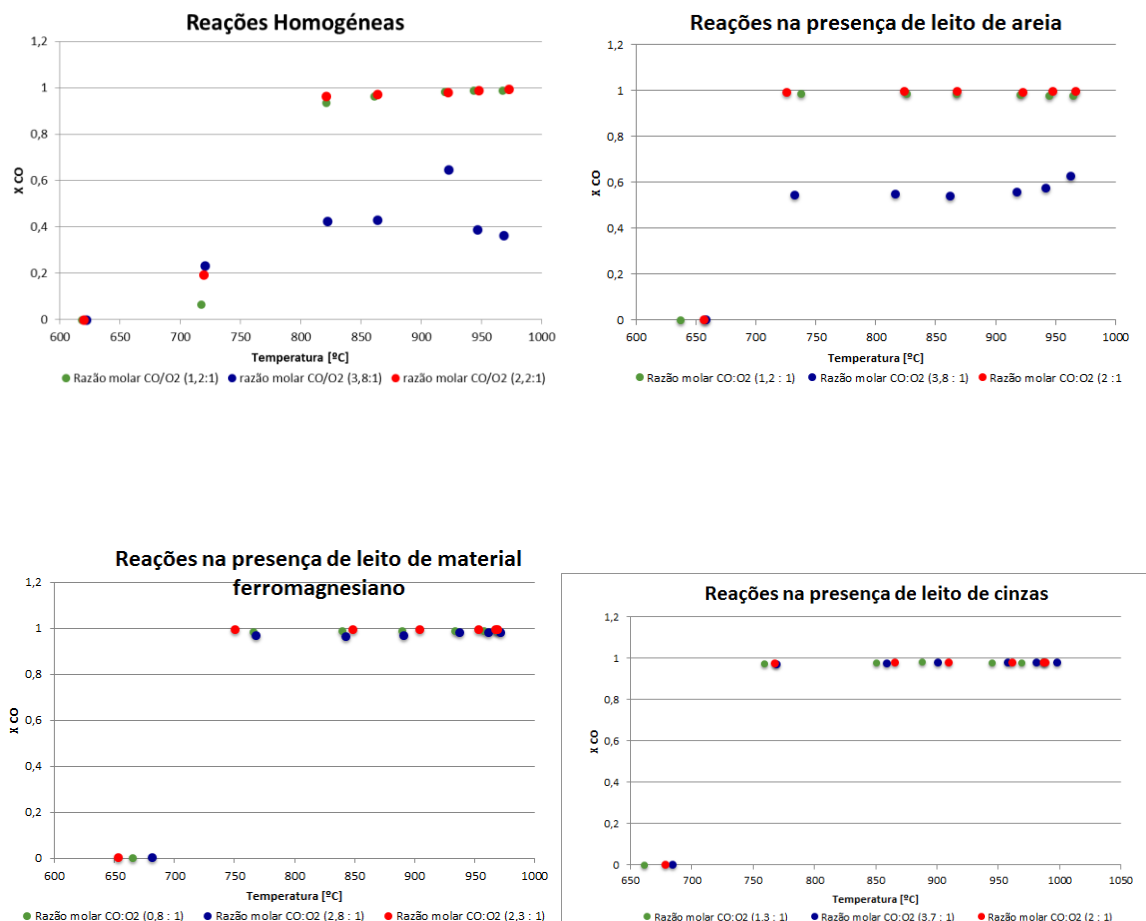


Figura 4.5 - Conversão de CO nos vários leitos e diferentes razões estequiométricas

Para todas as condições estequiométricas há um decréscimo da conversão a temperaturas de 720°C, sendo que a 620°C já não ocorre reação, consequentemente não se observa conversão.

Nas reações com os diferentes sólidos para estequiometrias sem oxigénio limitante observa-se conversão total até 750°C. Nestas mesmas condições de estequiometria em leito de areia observa-se um comportamento similar à reação homogênea (3,8:1), no entanto há maior taxa de conversão (55%). Relativamente os leitos de ferromagnesianos e cinzas, igualmente com défice de O<sub>2</sub>, apesar de ocorrer conversão total até à temperatura de 750°C, é notória uma diferença na razão molar com material

ferromagnesiano (2,8:1) e as cinzas (3,7:1), sendo que existe mais oxigénio estequiométrico disponível na reação com ferromagnesianos. Apesar desta diferença, ambos os leitos apresentam uma ação positiva na catálise da reação.

Relativamente aos resultados apresentados da conversão do CO, verifica-se para reações homogêneas e leito de areia em condições subestequiométricas a conversão de CO é expectavelmente menor (ver Figura 4.5). Na condição subestequiométrica e na presença de leito de areia e de cinzas a conversão de CO não foi limitada pela disponibilidade de O<sub>2</sub> o que se manifesta como anómalo, a menos que tenha havido admissão de ar atmosférico, por razões de deficiência nos dispositivos de vedação. É perceptível que na reação com diferentes sólidos a temperatura incrementa ligeiramente segundo a ordem: areia, ferromagnesianos e cinzas. Observando o penúltimo partamar de temperatura a reação dá-se a 740°C (areia), 750°C (ferromagnesianos) e 760°C (cinzas).

### **4.3 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CH<sub>4</sub>**

Os ensaios de oxidação de CH<sub>4</sub> foram realizados de acordo diferentes estequiometrias em condições homogêneas e em condições heterogêneas para os mesmos três leitos. Os resultados experimentais apresentados nas próximas subsecções evidenciam a dificuldade de realizar os ensaios em condições isotérmicas, em particular nas temperaturas elevadas, atendendo ao facto da reação estudada ser fortemente exotérmica e as concentrações dos diferentes gases serem elevadas.

Era também difícil o seu ajuste no caudal medido em caudalímetro, deste modo a preparação das misturas por mais pormenorizadas que fossem podiam desregular, levando a que a concentração de CH<sub>4</sub> fosse mais elevada comparada com a estequiometria da reação.

Adicionalmente para cada ensaio realizado foi efetuado o estudo da composição dos produtos com base no programa de equilíbrio químico *Gaseq* (Cris Marley), a partir da composição molar elementar CHON referente aos reagentes, da temperatura e pressão do ensaio. O estudo preliminar do equilíbrio mostrou que os produtos maioritários são CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O. A produção de óxidos azotados era vestigial e não foi observado durante a manutenção do reator e troca de leitos formação de fuligem ou condensação de água na linha de amostragem.

### 4.3.1 REAÇÕES HOMOGÊNEAS

Os resultados da oxidação de CCO em condições homogêneas, para diferentes estequiometrias vêm na Figura 4.1

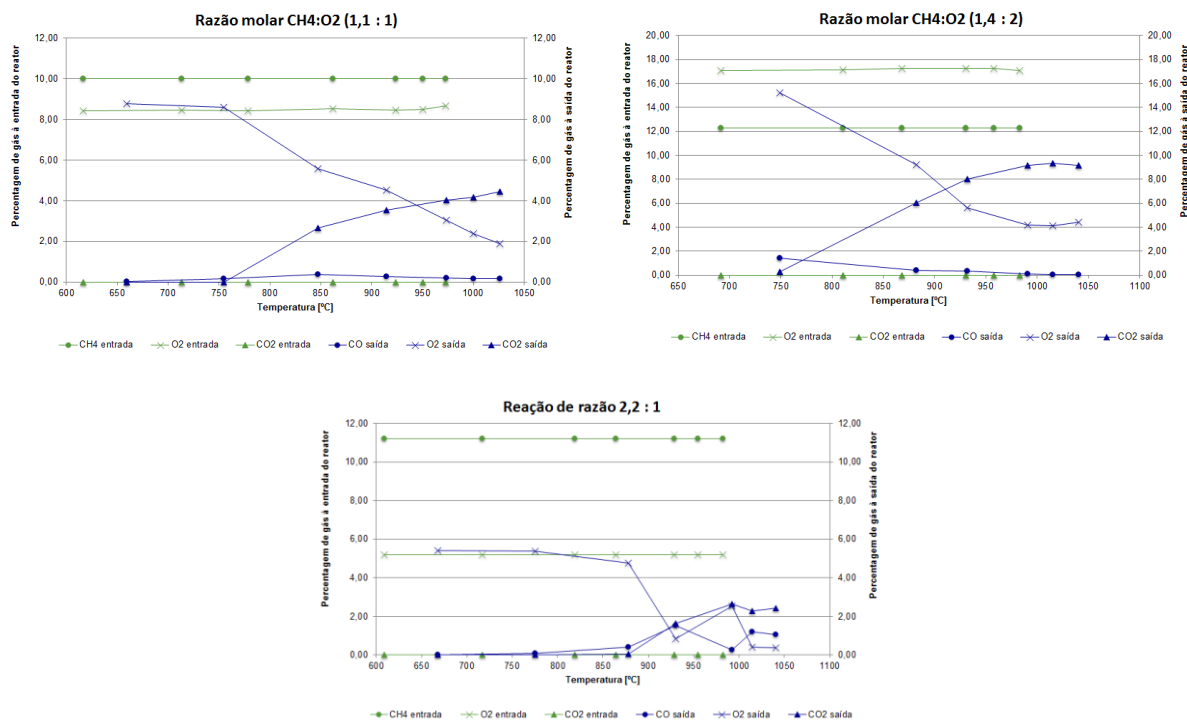


Figura 4.1 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios com CH<sub>4</sub> sem leito

A reação decresce de forma acentuada para temperaturas inferiores à gama de 850°C e 750°C, sendo que a temperaturas mais elevadas há maior conversão do metano em CO<sub>2</sub>. Na condição mais subestequiométrica 1,1:1) ocorre a formação preferencial de CO<sub>2</sub>, na vez do CO, mas não se observou fuligem.

Tendo em conta que a instalação não contemplava a leitura e aquisição de dados relativos ao CH<sub>4</sub>, (apenas caudal mássico à entrada) foi necessário pelo programa DILAR, recalculer a concentração de metano na mistura à entrada do reator.

Nos ensaios sem leito é notório pela observação da razão da mistura CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> que, ao contrário do pretendido, todos os ensaios são subestequiométricos pelo que a quantidade de oxigénio na reação não é suficiente para converter todo o CH<sub>4</sub>.

## 4.3.2 REAÇÃO NA PRESENÇA DE LEITO DE AREIA

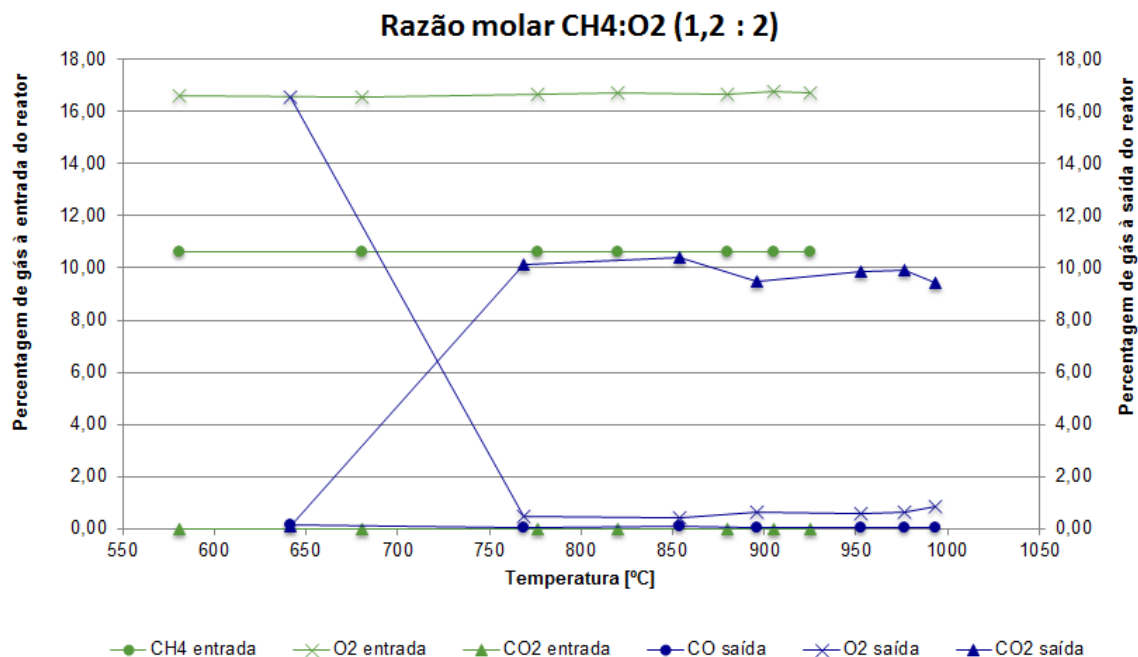


Figura 4.6 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios CH<sub>4</sub> com leito de areia

Os restantes dois ensaios não foram considerados visto que o sistema de aquisição de dados não registou valores das concentrações dos gases da reação.

A reação ilustrada em Figura 4.6 mostra a diferença de temperatura, sendo esta mais elevada na situação de reator em relação à situação de *bypass*.

Numa análise aos produtos com base em carbono é visível que numa condição de estequiometria haja um mecanismo preferencial para formação de CO<sub>2</sub> (versus CO), sendo possível estimar com base na reação teórica (R. 2.2) a formação de vapor de água de 20%, observando concentrações de 10% de CO<sub>2</sub>.

Comparativamente com as reações homogêneas, na presença de um sólido a reação dá-se ainda a temperaturas mais baixas (760°C-640°C).



### 4.3.3 REAÇÕES NA PRESENÇA DE LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

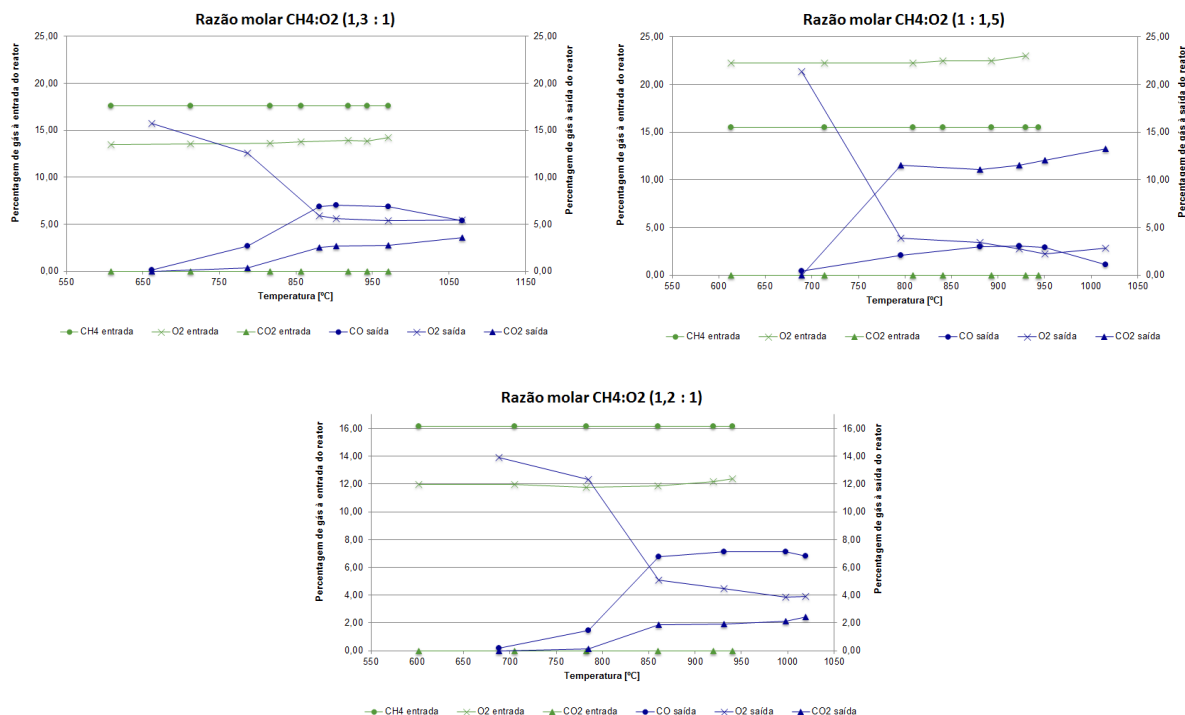


Figura 4.7 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios CH<sub>4</sub> com leito de material ferromagnético

As reações de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> em leito fluidizado de material ferromagnético decorreram em condições subestequiométricas (Tabela 3.5, Tabela 3.6, Tabela 3.7) observando-se a produção maioritária de CO quando comparado com o CO<sub>2</sub>, sendo difícil de explicar os elevados níveis de oxigénio nos produtos para tais condições subestequiométricas. Assumindo que os produtos da reação com défice de oxigénio se apresentam com uma razão CO/H<sub>2</sub> (1:2) (Aliotta et al. 2015), pode se afirmar que a quantidade de hidrogénio será duas vezes maior que o CO.

Na reação de razão molar CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (1:1,5), que se aproxima da estequiometria observa-se maior percentagem de CO<sub>2</sub> como seria expectável.

## 4.3.4 REAÇÕES NA PRESENÇA DE LEITO DE CINZAS

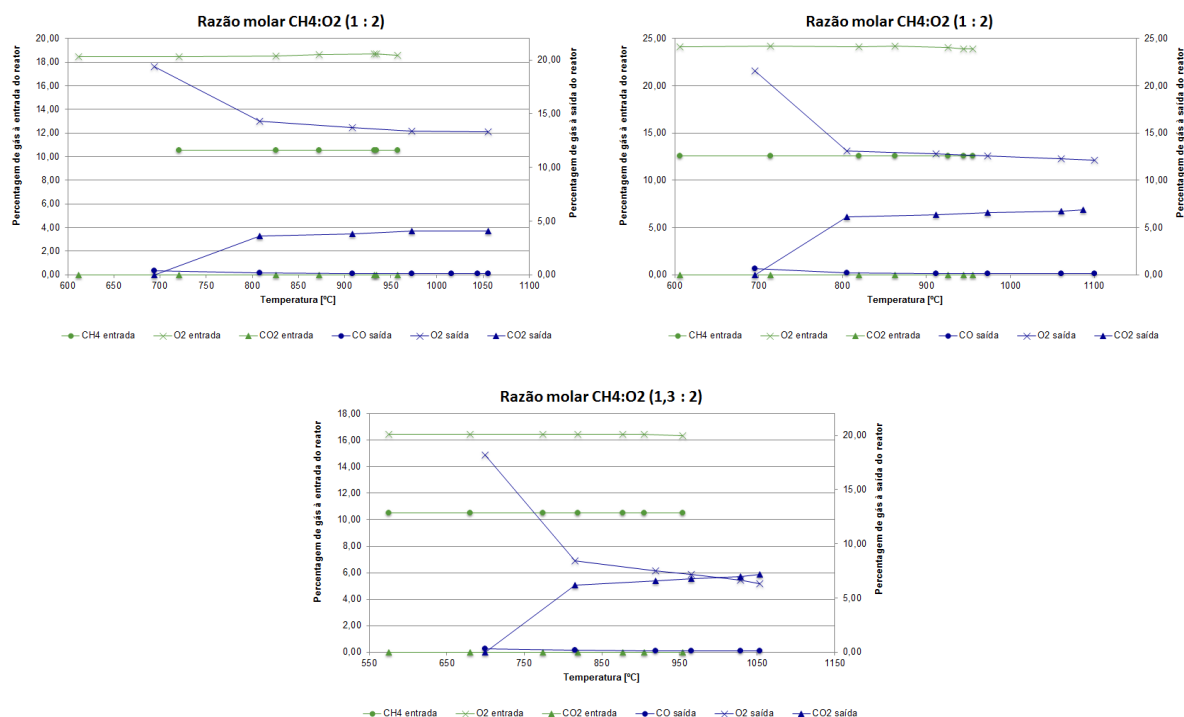


Figura 4.8 - Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios CH<sub>4</sub> com leito de cinzas

Dado que o metano é um gás com grande poder calorífico, o calor que se liberta durante a combustão resulta no aumento da temperatura do leito por, aparentemente, não conseguir dissipar suficientemente o calor acumulado, resulta numa maior discrepância entre a temperatura pretendida e a temperatura observada. Por este motivo foi necessário ponderar o significado dos resultados referentes ao primeiro *set-value* (930°C).

A avaliar pelos resultados apresentados, em que os produtos das reações evidenciam uma clara situação de excesso de oxigénio em que o desaparecimento de O<sub>2</sub> está perfeitamente correlacionado com o aparecimento de CO<sub>2</sub> (sem esquecer a formação de H<sub>2</sub>O), podem ter ocorrido uma ou mais das seguintes situações:

- baixa conversão de CH<sub>4</sub> (pouco provável às temperaturas em questão);
- erro na determinação da concentração à entrada de CH<sub>4</sub> (devido a erro de medida do caudal de CH<sub>4</sub>, ou erro no procedimento de calibração do caudalímetro ou procedimento de cálculo do caudal mássico)

- diluição da amostra com ar atmosférico, por fuga dos produtos através da eventual deficiente vedação inferior do reator.

#### 4.4 MODELO DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO $\text{CH}_4/\text{O}_2$

De forma a melhorar a compreensão sobre a distribuição de produtos esperada estudou-se a composição de equilíbrio com auxílio do programa *Gaseq* que se verificaria para a reação ensaiada com material ferromagnético com a razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (1,3:1) (ver A19 no Anexo A).

Os dados dos reagentes da reação foram inseridos no programa por espécie elementar com uma composição molar de CHON dada por 0.06969/ 0.27875/0.09809/0.55347), respetivamente. Foram varridas as temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C de forma a comparar o comportamento da distribuição de produtos.

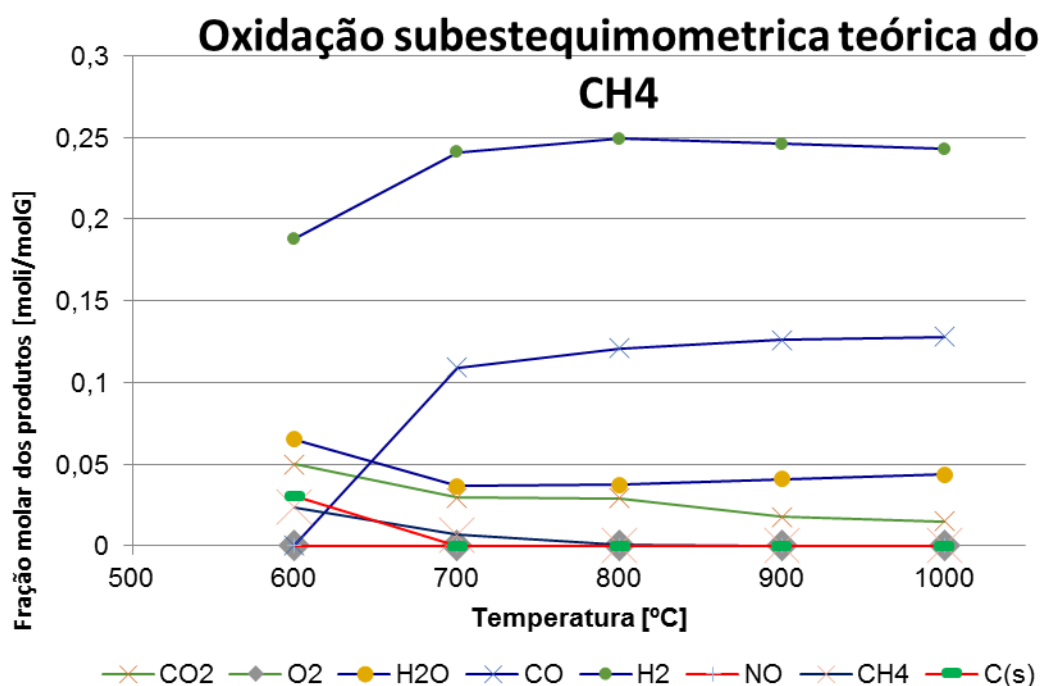


Figura 4.9 – Composição de equilíbrio às diferentes temperaturas para uma mistura CHON correspondente a uma mistura subestequiométrica  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  dada por  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (1,3:1)

Pela análise dos resultados apresentados Figura 4.9 é possível concluir que a concentração da espécie  $\text{CH}_4$  diminuiu com o aumento da temperatura, isto é,

decompondo-se termicamente ocorrendo preferencialmente a formação de H<sub>2</sub> e CO com razões estequiométricas (2:1)..

Sabendo que a reação ocorre com déficit de oxigénio, este é sempre um produto vestigial, diminuindo igualmente com o aumento da temperatura. As espécies de produtos como carbono ligam-se ao oxigénio disponível para formação de CO<sub>2</sub> e CO. (Galvita et al., 1997).

#### 4.4.1 ANÁLISE COMPARADA DA CONVERSÃO DE O<sub>2</sub>

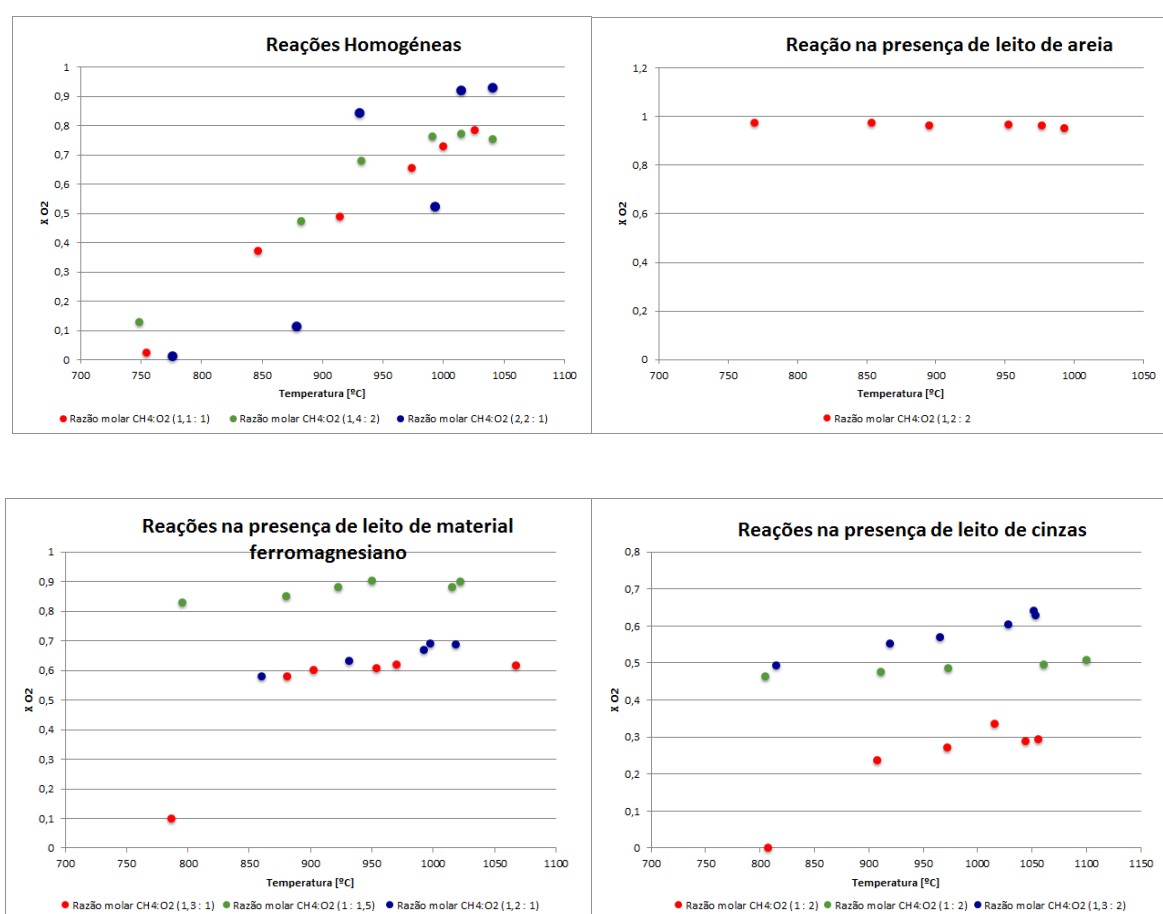


Figura 4.10 – Conversão do O<sub>2</sub> das reações homogéneas e catalíticas para as várias estequiometrias em estudo

As reações homogéneas ocorrem na totalidade em condições subestequiométricas. Na reação de razão molar CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> (1,1:1) a quantidade de oxigénio encontra-se a metade da estequiometria equivalente (1:2), sendo a reação (1,4:2) a que mais se aproxima desta.

Para os três cenários estudados é notório que o  $O_2$  apresenta conversões mais baixas que o espectáveis, isto porque estando o  $O_2$  em defeito (limitado) deveria ser totalmente convertido.

A reação em leito de areia é aproximadamente estequiométrica, observando-se a conversão total, mesmo à temperatura de 750°C.

No uso de ferromagnesianos é a reação de razão molar  $CH_4:O_2$  (1:1,5), a mais próxima da estequiometria equivalente, que revela maior taxa de conversão (cerca de 90%). As reações (1,3:1) e (1,2:1) visivelmente estequiométricas, apresentam menores taxas de conversão (60%-70%).

Os ensaios com cinzas compreendem reações de razão molar maioritariamente estequiométricas (1:2), sendo que a reação (1,3:2) apresenta uma condição ligeiramente subestequiométrica. Como já foi observado na Figura 4.8, a formação de  $CO_2$  não segue a reação apresentada em R. 2.2, sendo que a formação de  $CO_2$  é aproximadamente metade, comparado com o  $CH_4$ .

Em suma as reações homogéneas apresentam o efeito marcado da temperatura. O leito de areia apresenta uma resposta natural da conversão em relação à estequiometria da reação. Os ferromagnesianos parecem apresentar melhores conversões quanto maior a quantidade de oxigénio, já com as cinzas esse facto é visivelmente contrário.

Para melhor perspetivar o comportamento dos leitos e a estequiometria na conversão de  $O_2$ , seria benéfico a realização de ensaios com excesso de oxigénio nas quatro situações apresentadas.

É visível que a temperaturas mais elevadas há uma maior conversão de oxigénio, havendo uma tendência de diminuição à medida que a temperatura também diminui.

Foram realizados estudos por (Porpatham et al., 2008) na oxidação de metano com catalisadores de platina-crómio e este catalisador apresentou alta produção de  $CO_2$  a temperaturas na ordem dos 600°C onde comparativamente com a reação homogénea já não se observa conversão.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A realização do presente trabalho teve por base o estudo da influência dos vários leitos sobre as reações de oxidação de CO e CH<sub>4</sub>, em diferentes condições de temperatura, tendo em vista o estudo da velocidade das várias reações.

### 5.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

O estudo da oxidação do metano com sólidos catalíticos à base de (La,Sr,Cr e FeO) realizado por (Aliotta et al., 2015) frisa que a presença de excesso de O<sub>2</sub> segue um mecanismo tendo em vista produtos como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Na ausência severa de oxigénio a reação tende para a formação de produtos semelhantes ao gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>).

A temperatura máxima de reação para as reações de CO é da ordem dos 970°C, já reação do CH<sub>4</sub> ronda os 1040°C, sendo que na presença do leito de cinzas estas atingem temperaturas de 1100°C. Tais resultados são consensuais com o poder calorífico do metano em relação ao monóxido de carbono, bem como a influência das cinzas de biomassa para este incremento.

Nas reações CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> subestequiométrica é espectável a produção maioritária de um composto aproximado do gás síntese (CO+2H<sub>2</sub>). Também pelo facto de nestas condições a reação tender para a formação de uma gama mais vasta de produtos, é explicado pelo balanço ao CO e CO<sub>2</sub>, que não fecha com o CH<sub>4</sub> de entrada. Complementando com o estudo no programa “Gaseq” a formação de outros compostos com base em carbono de difícil forma de analisar.

Conclui-se que a temperatura é um parâmetro de grande influência na conversão dos reagentes, sendo que para todas as condições estequiométricas reação de oxidação de CO há um decréscimo da conversão a temperaturas de 720°C, sendo que a 620°C já não ocorre reação, consequentemente não se observa conversão. Acima dos 800°C a velocidade de reação sofre um grande incremento, com conversão quase total do reagente limitante, observando-se um pequeno aumento da temperatura.

Na reação de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> a temperatura é significativamente aumentada, devido ao potencial calorífico que o metano apresenta, traduzindo-se numa maior energia exotérmica

produzida. Este efeito teve como limite máximo de 1100°C na presença de cinzas. Deste modo os sólidos possuem uma capacidade de conservação de calor e um pouco potencial de aumento deste, sendo que em condições homogêneas com défice de oxigénio a reação é linearmente reduzida a temperaturas inferiores a 880°C.

Afirma-se que os leitos apresentam um comportamento aproximadamente semelhante entre si, sendo que a diferença de aumento da temperatura e conservação de calor é pouco significativa. Dá-se um pequeno destaque ao facto da reação em leito de areia, aproximadamente estequiométrica, potenciar uma conversão total, mesmo à temperatura de 750°C para a reação de CH<sub>4</sub>, já na reação CO/O<sub>2</sub> o efeito da sílica traduziu-se no incremento da velocidade da reação a 700°C.

Durante a realização do trabalho, pela regular monitorização dos leitos, aquando da sua troca não foi observada a emissão de fuligem, sendo esta mais preocupante nas reações com o metano. Também através do programa de equilíbrio químico, era referenciada a formação de partículas sólidas de carbono nas reações de CH<sub>4</sub> subestequiométricas a temperaturas abaixo dos 700°C. Pelo facto de tal ausência, leva a crer que por a reação ocorrer a grandes temperaturas, mas sem chama traduz um efeito benéfico na pureza da reação.

## **5.2 LIMITAÇÕES DO TRABALHO**

Os trabalhos desenvolvidos, destinados ao estudo das reações de oxidação do CO e CH<sub>4</sub> apresentaram alguns problemas durante a operação da instalação, assim como no tratamento da informação adquirida.

O facto de se lidar com reações de cariz exotérmico, ocorriam por vezes avarias equipamento e mais rápida degradação deste. Mais propriamente nos ensaios de CH<sub>4</sub>, apesar das misturas serem preparadas com o máximo rigor, de forma a cumprirem os propósitos teóricos, estas não mantinham corretamente os valores inicialmente estipulados aparentando desvio para as condições subestequiométricas.

## **5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO**

Tendo em conta o grande número de ensaios não foi possível fazer o estudo de possíveis criações de fuligem e quantidade de vapor de água na reação do CH<sub>4</sub>.

Ainda ficou em falta o estudo destas mesmas reações realizadas com a introdução de um leito de cinzas de fundo.

Criação de aquisição de dados relativos à composição de todos os produtos da reação.

O facto da reação com metano puro ocasionar dificuldades operatórias, aconselha a utilização de misturas contendo CH<sub>4</sub>. Contudo reações com baixas concentrações de reagentes, levam a uma maior incerteza nas medidas dos analisadores relativamente aos valores dos produtos da reação.

Sugere-se que, uma vez compreendidos os aspetos do balanço mássico, se pode passar à fase de cálculo da velocidade de reação nas diferentes circunstâncias tendo em vista a generalização de um modelo.



## Referências

- Abdel Aal, S. (2016). CO catalytic oxidation on Pt-doped single wall boron nitride nanotube: first-principles investigations. *Surface Science*, 644, 1–12. doi:10.1016/j.susc.2015.08.024
- Abuelnuor, A. a. a., Wahid, M., Hosseini, S. E., Saat, A., Saqr, K. M., Sait, H. H., & Osman, M. (2014). Characteristics of biomass in flameless combustion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 363–370. doi:10.1016/j.rser.2014.01.079
- Albuquerque, A. (2012). O desempenho de leitos fluidizados na conversão de biomassa. Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
- Aliotta, C., Liotta, L. F., Deganello, F., Parola, V. La, & Martorana, a. (2015). Direct Methane Oxidation on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite-type oxides as Potential Anode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Elsevier B.V.*, 180, 424–433. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.012
- Basu (2006) Combustion and gasification in fluidized beds (Taylor & Francis CRC ) ISBN 9780849333965
- Bulewicz, E. M., Żukowski, W., Kandefer, S., & Pilawska, M. (2003). Flame flashes when bubbles explode during the combustion of gaseous mixtures in a bubbling fluidized bed. *Combustion and Flame*, 132, 319–327. doi:10.1016/S0010-2180(02)00466-2
- Cui, Y., Liang, J., Wang, Z., Zhang, X., Fan, C., Liang, D., & Wang, X. (2014). Forward and reverse combustion gasification of coal with production of high-quality syngas in a simulated pilot system for in situ gasification. *Applied Energy*, 131, 9–19. doi:10.1016/j.apenergy.2014.06.001
- Figueiredo e Ribeiro (1987) Catálise Heterogénea (Fundação Calouste Gulbenkian | Lisboa)
- Galvita, V. V., Belyaev, V. D., Demin, a. K., & Sobyanin, V. a. (1997). Electrocatalytic Conversion of Methane to Syngas over Ni Electrode in a Solid Oxide Electrolyte Cell. *Applied Catalysis A: General*, 165, 301–308. doi:10.1016/S0926-860X(97)00210-X

- Gómez-Barea, & Leckner, B. (2010). Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 444–509. doi:10.1016/j.pecs.2009.12.002
- Han, F., Yang, Y., Han, J., Ouyang, J., & Na, N. (2015). Room-temperature cataluminescence from {CO} oxidation in a non-thermal plasma-assisted catalysis system. *Journal of Hazardous Materials*, 293, 1–6. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.029
- Hattingh, B. B., Everson, R. C., Neomagus, H. W. J. P., & Bunt, J. R. (2011). Assessing the catalytic effect of coal ash constituents on the CO<sub>2</sub> gasification rate of high ash, South African coal. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 2048–2054. doi:10.1016/j.fuproc.2011.06.003
- Klose, W., & Wölki, M. (2005). On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. *Fuel*, 84, 885–892. doi:10.1016/j.fuel.2004.11.016
- Kunii, D.; Levenspiel, O. - Fluidization Engineering. 2a. ed. Stoneham : ButterworthHeinemann, 1991. ISBN 0-409-90233-0.
- Levenspiel, O. - Chemical Reaction Engineering. 3a. ed. New York : John Wiley & Sons, 1999. ISBN 0-471-25424-X
- Li, S., Tang, Z., Zhou, F., Li, W., & Yuan, X. (2014). Separation of Primary Alcohols and Saturated Alkanes from Fisher-Tropsch Synthesis Products. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(9), 980–983. doi:10.1016/j.cjche.2014.06.025
- Lior, N. (1997). Advanced Energy Conversion to Power. *Energy Convers. Mgmt*, 38(10), 941–955.
- Matos, M. A. A. de - Formação e Redução de NO<sub>x</sub> na Combustão de Coque em Leito Fluidizado [Em linha]. [S.l.] : (Tese de Doutorado em Ciências Aplicadas ao Ambiente, Universidade de Aveiro), 1995 Disponível em <http://hdl.handle.net/10773/8723>
- Matos, M. A. A. de; Pereira, J. M. A. - Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos. Aveiro. (2010).

- Monteiro (2014) Oxidação e redução de poluentes em leito fluidizado, Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
- Murphy, J. J., & Shaddix, C. R. (2006). Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments. *Combustion and Flame*, 144, 710–729. doi:10.1016/j.combustflame.2005.08.039
- Pereira (2012) Gasificação do carbonizado com CO<sub>2</sub> em leito fluidizado Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
- Porpatham, E., Ramesh, a., & Nagalingam, B. (2008). Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. *Fuel*, 87, 1651–1659. doi:10.1016/j.fuel.2007.08.014
- Ribeiro, L., & Pinho, C. (2004). Generic behaviour of propane combustion in fluidized beds. *Chemical Engineering Research & Design*, 82(December), 1597–1603. doi:10.1205/cerd.82.12.1597.58039
- Richardson, Y., Blin, J., & Julbe, A. (2012). A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 765–781. doi:10.1016/j.pecs.2011.12.001
- Rodrigues (2013) Gasificação de carbonizado com CO<sub>2</sub> em leito fluidizado Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
- Schultz, I., & Agar, D. W. (2015). Decarbonisation of fossil energy via methane pyrolysis using two reactor concepts: Fluid wall flow reactor and molten metal capillary reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35), 11422–11427. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.126
- Sette, E., Pallarès, D., & Johnsson, F. (2014). Experimental evaluation of lateral mixing of bulk solids in a fluid-dynamically down-scaled bubbling fluidized bed. *Powder Technology*, 263, 74–80. doi:10.1016/j.powtec.2014.04.091
- Smith (1981) Chemical Engineering Kinetics 3<sup>a</sup> Edition (International students edition)

- Stanmore, B. R., Brilhac, J. F., & Gilot, P. (2001). The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39, 2247–2268. doi:10.1016/S0008-6223(01)00109-9
- Teixeira, E. R., Mateus, R., Camões, A. F., Bragança, L., & Branco, F. G. (2015). Comparative environmental life-cycle analysis of concretes using biomass and coal fly ashes as partial cement replacement material. *Journal of Cleaner Production*, 1–10. doi:10.1016/j.jclepro.2015.09.124
- Valliyappan, T., Bakhshi, N. N., & Dalai, a. K. (2008). Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. *Bioresource Technology*, 99(2008), 4476–4483. doi:10.1016/j.biortech.2007.08.069
- Yang, Z., Yang, P., Zhang, L., Guo, M., & Ran, J. (2015). Experiment and modeling of low-concentration methane catalytic combustion in a fluidized bed reactor. *Applied Thermal Engineering*. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.10.028
- Zhu, L., Zhang, Z., Fan, J., & Jiang, P. (2016). Polygeneration of hydrogen and power based on coal gasification integrated with a dual chemical looping process: Thermodynamic investigation. *Computers & Chemical Engineering*, 84, 302–312. doi:10.1016/j.compchemeng.2015.09.010

Sites visitados:

<https://www.airliquide.com/investors/2008-annual-results>

<http://www.cop21.gouv.fr/>

<http://www.florestas2011.org.pt/>

<https://repositorio-aberto.up.pt/>

<http://www.sciencedirect.com/>

<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/>

<http://www.uc.pt/feuc/biblioteca/repositorios>

<https://sites.google.com/site/mundodasrochas/rochas-magmaticas/gabro>

<http://www.gaseq.co.uk/>

## Anexo A – Caudais e composição gasosa das diferentes misturas ensaiadas

Anexo A1 - Caudais mássicos para a reação homogénea, sobreestequiométrica CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.073/0.865/0.062

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.21
N <sub>2</sub>	1.81
AirK	0.87

Anexo A2 - Caudais mássicos para a reação homogénea, subestequiométrica CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.118/0.856/0.025

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.27
N <sub>2</sub>	1.74
AirK	0.27

Anexo A3 - Caudais mássicos para a reação homogénea, estequiométrica CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.0842/0.878/0.0373

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.17
N <sub>2</sub>	1.49
AirK	0.37

Anexo A4 - Caudais mássicos para a reação em leito de areia, CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.071/0.867/0.063

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.20
N <sub>2</sub>	1.79
AirK	0.87

Anexo A5 - Caudais mássicos para a reação em leito de areia, CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.127/0.852/0.021

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.24
N <sub>2</sub>	1.83
AirK	0.3

Anexo A6 - Caudais mássicos para a reação em leito de areia, CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.073/0.892/0.035

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.16
N <sub>2</sub>	1.67
AirK	0.38

Anexo A7 - Caudais mássicos para a reação em leito de material ferromagnésiano CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.043/0.887/0.065

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.13
N <sub>2</sub>	1.77
AirK	0.88

Anexo A8 - Caudais mássicos para a reação em leito de material ferromagnésiano CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.082/0.887/0.031

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.19
N <sub>2</sub>	1.80
AirK	0.35

Anexo A9 - Caudais mássicos para a reação em leito de material ferromagnésiano CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.093/0.869/0.037

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.18
N <sub>2</sub>	1.49
AirK	0.37

Anexo A10 - Caudais mássicos para a reação em leito de cinzas CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.070/0.867/0.062

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.20
N <sub>2</sub>	1.80
AirK	0.87

Anexo A11 - Caudais mássicos para a reação em leito de cinzas CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.108/0.866/0.025

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.26
N <sub>2</sub>	1.78
AirK	0.28



Anexo A12 - Caudais mássicos para a reação em leito de cinzas CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.070/0.893/0.037

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CO	0.15
N <sub>2</sub>	1.60
AirK	0.39

Anexo A13 - Caudais mássicos para a reação homogénea CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.100/0.726/0.173

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,125
N <sub>2</sub>	1,58
O <sub>2</sub>	0,43

Anexo A14 - Caudais mássicos para a reação homogénea CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.123/0.633/0.243

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,2
N <sub>2</sub>	1,8
O <sub>2</sub>	0,79

Anexo A15 - Caudais mássicos para a reação homogénea CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.112/0.749/0.139

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,165
N <sub>2</sub>	1,93
O <sub>2</sub>	0,41

Anexo A16 - Caudais mássicos para a reação em leito de areia CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.106/0.734/0.159

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,14
N <sub>2</sub>	1,69
O <sub>2</sub>	0,42

Anexo A17 - Caudais mássicos para a reação em leito de areia CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.124/0.636/0.239

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,20
N <sub>2</sub>	1,79
O <sub>2</sub>	0,77

Anexo A18 - Caudais mássicos para a reação em leito de areia CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.130/0.735/0.134

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,19
N <sub>2</sub>	1,87
O <sub>2</sub>	0,39

Anexo A19 - Caudais mássicos para a reação em leito de material ferromagnésiano CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.176/0.699/0.124

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,235
N <sub>2</sub>	1,63
O <sub>2</sub>	0,33

Anexo A20 - Caudais mássicos para a reação em leito de material ferromagnésiano CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.155/0.634/0.212

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,26
N <sub>2</sub>	1,86
O <sub>2</sub>	0,71

Anexo A21 - Caudais mássicos para a reação em leito de material ferromagnesiano CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.161/0.727/0.111

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,24
N <sub>2</sub>	1,89
O <sub>2</sub>	0,33

Anexo A22 - Caudais mássicos para a reação em leito de cinzas CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.105/0.724/0.170

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,13
N <sub>2</sub>	1,56
O <sub>2</sub>	0,42

Anexo A23 - Caudais mássicos para a reação em leito de cinzas CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.126/0.642/0.232

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
CH <sub>4</sub>	0,21
N <sub>2</sub>	1,87
O <sub>2</sub>	0,77

Anexo A24 - Caudais mássicos para a reação em leito de cinzas CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dada por 0.105/0.739/0.155

Gases	G <sub>m</sub> [gpm]
-------	----------------------

CH <sub>4</sub>	0,15	10,53
N <sub>2</sub>	1,84	73,97
O <sub>2</sub>	0,44	15,48

## Anexo B – Programas de tratamento e filtragem de dados

Anexo B1 – Excerto de um ficheiro SEDDMMDX.DAT respeitante à reação do CH<sub>4</sub> com O<sub>2</sub> na presença de leito de cinzas

```

HE0710D1 - Notepad
File Edit Format View Help
c0          20      07-10-2015   14:58:38      INICIO
8          Numero de SET VALUES
0          30      07-10-2015   14:58:49      CONTRA
2          927      C - Temperatura SET POINT
26 (C) Circuito de Juncão Fria
101970 (Pa) Pressão atmosférica
0          10      07-10-2015   14:59:51      AMOSTR
Tiago
Exp1C_CH4
1          leito fluidizado novo
5          22      .5          12
3          cinzas
300        150
CH4/N2/O2
2
1          7          1 7          .6928
3          5.2          2 18          .1048 12          .2022
3
1          3          RS AWM5101VN
18         .1048      CH4
7          .6928      N2 |
12         .2022      O2
2          1          OMROM D6F_02_N2 move1
12         1          O2
3          1          OMROM D6F_01_CH4 move1
18         1          CH4
0          sem coque
.01        0          0
2          Sondas Termopares
1          1
6          2
1          GRUPOS Analisadores
6 3 4 6 9 10 11
Caudal total (l/min) Pressão (Pa) Temperatura (K)
2.220944 122489.5 301.83
1          N. de sonda de amostragem 1 N. Termopar de amostragem
102122 (Pa) Pressão média na Sonda n. 1
2          Período de aquisição (segundos)
HR(%)      T (C)      % CO SIGNAL % O2 BERYL CO2 %_MIR g/min N2 UCC1 g/min N2 UCC3 g/min CH4 UCC3
0          1          15:01:20      ON
1          930.1      -0.011      0.043      -0.021      2.183      0.425      0.133
2          930.2      -0.012      0.044      -0.020      2.154      0.426      0.133
3          930.4      -0.013      0.046      -0.021      2.141      0.425      0.133
4          930.1      -0.013      0.046      -0.022      2.082      0.425      0.133

```

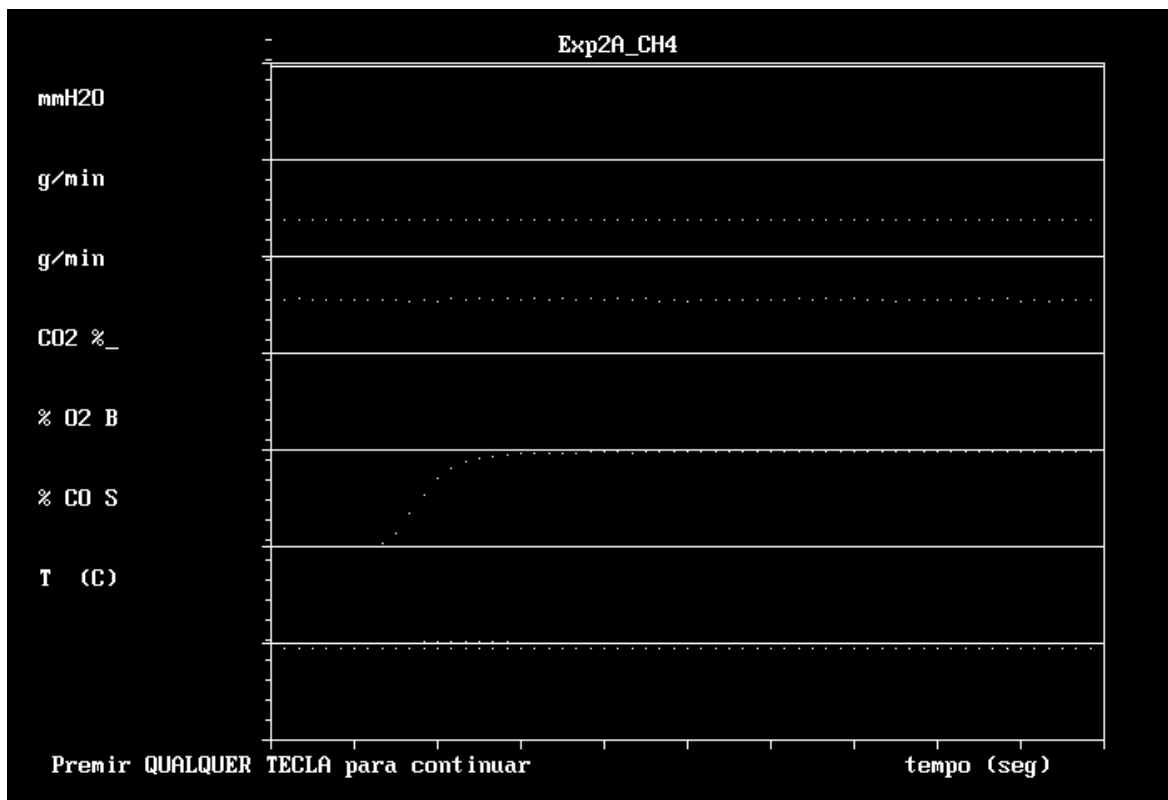
Anexo B2 – Programa PRPDATA para determinação de erros

```

C:\ Command Prompt - qb prpdata
BLOC03
SUn 6Sonda 6 2 15:10:31 OFF
BLOC05
BLOC02
BLOC04
BLOC03
SUn 7Sonda 1 2 15:19:36 OFF
BLOC02
BLOC04
BLOC03
SUn 7Sonda 6 2 15:22:14 OFF
BLOC05
BLOC02
BLOC04
BLOC03
SUn 8Sonda 1 2 15:31:56 OFF
BLOC02
BLOC04
BLOC03
SUn 8Sonda 6 2 15:35:23 OFF

0 Para acabar
1 HE1109D2.DAT
Indique a referencia do ficheiro de dados ? _
  
```

Anexo B3 – Programa SELDATA (visualização de dados em bruto)



## Anexo B4 – Programa SELTAA (seleção e tratamento de dados das médias e interferências)

```

C:\ Command Prompt - qb seltaa
BLOC05
BLOC01
BLOC02
BLOC04
BLOC03
SUn 7Sonda 1 2 15:19:36 OFF
BLOC02
BLOC04
BLOC03
SUn 7Sonda 6 2 15:22:14 OFF
BLOC05
BLOC01
BLOC02
BLOC04
BLOC03
SUn 8Sonda 1 2 15:31:56 OFF
BLOC02
BLOC04
BLOC03
SUn 8Sonda 6 2 15:35:23 OFF

0 Para acabar
1 HE1109D2.DAT
Indique a referencia do ficheiro de dados ?

```

Anexo B5 - Exemplo do ficheiro SEDDMMDX.TAB na reação do CH<sub>4</sub> com leito de cinzas

```

HE0710D1 - Notepad
File Edit Format View Help
Tiago ExplC_CH4
5.022.0 0.50 12 leito fluidizado novo
3 300.0 150.0 cinzas
CH4/N2/O2
0.0100 0.0 0.0 sem coque
101970
8
Gv(lpm) Pr(Pa) Tr(K) SONDA TR(C) % CO SIG% O2 BERCO2 %_Mig/min N2g/min CommH2O
2.2209 122489.5 301.8 1 932.4 0.12 18.70 0.00 2.13 0.42 0.13
2.2181 122070.6 301.6 6 1015.9 0.09 12.63 4.51 2.14 0.43 0.13
2.2307 122493.3 299.2 1 957.4 0.12 18.56 0.00 2.12 0.42 0.13
2.2292 122346.4 299.2 6 1055.9 0.09 13.30 4.08 2.13 0.42 0.13
2.2272 122454.2 300.1 1 934.9 0.13 18.67 0.00 2.13 0.42 0.13
2.3598 137644.4 300.4 6 1044.5 0.09 20.59 0.00 2.13 0.42 0.13
2.3664 138351.4 300.3 1 872.1 0.12 18.66 0.00 2.10 0.42 0.13
2.3768 139609.0 300.4 6 972.7 0.09 13.38 4.05 2.11 0.42 0.13
2.3741 139520.2 300.9 1 825.8 0.12 18.50 0.00 2.11 0.42 0.13
2.3705 139269.3 301.2 6 908.4 0.09 13.70 3.84 2.11 0.42 0.13
2.2250 122609.7 301.0 1 720.8 0.13 18.45 0.00 2.11 0.42 0.13
2.2211 122177.5 301.0 6 807.7 0.17 14.27 3.59 2.11 0.42 0.13
2.2284 122625.0 300.1 1 611.6 0.13 18.45 0.00 2.11 0.42 0.13
2.2372 123874.0 300.8 6 694.1 0.35 19.36 0.00 2.11 0.42 0.13

```